SEE
FOLLOWING
NOTE

VOIR
NOTE
CI-APRÈS

PARTS OF THE ORIGINAL DOCUMENT

ARE OF POOR REPRODUCTIVE QUALITY

CERTAINES PARTIES DU DOCUMENT ORIGINAL

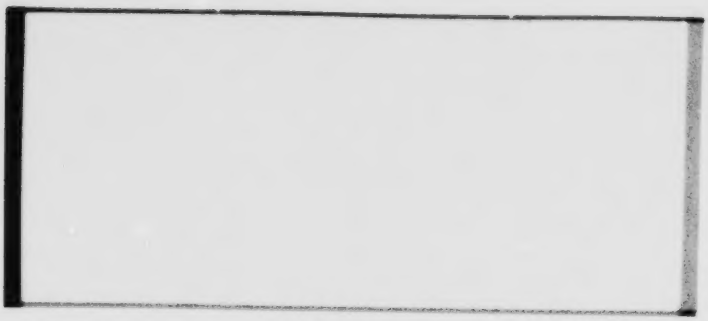
SONT DE PIÈTRE QUALITÉ DE REPRODUCTION

29444 DUP

IGM88RT-302-767-G
CNRC 29444

CRIQ

89-00576/



Le Centre de recherche industrielle du Québec est une société d'État dont la mission est de soutenir et stimuler le développement technologique des entreprises manufacturières du Québec.

Le CRIQ travaille donc en étroite collaboration avec les industriels pour les aider à réaliser leurs objectifs en leur offrant des services sur mesure:

- l'information,
- le développement de produits et de procédés de fabrication,
- l'assistance technique,
- l'aide au transfert de technologie.

Le personnel compétent et expérimenté du CRIQ de même que ses laboratoires et ateliers bien équipés tant à Québec qu'à Montréal sont à la disposition de tout industriel soucieux d'innover.

CRIQ
CENTRE DE RECHERCHE
INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

333, rue Franquet
Case postale 9038
Sainte-Foy (Québec) Canada G1V 4C7
(418) 659-1550, télex: 051-31569
Télécopieur: (418) 652-2251

8475, rue Christophe-Colomb
B.P. 2000, Succursale Youville
Montréal (Québec) Canada H2P 2X1
(514) 383-1550, télex: 05-827887
Télécopieur: (514) 383-3250

ELABORATION DE CERAMIQUES PAR UTILISATION DE SOLUTIONS ET DE SUSPENSIONS

Dossier CRIQ no. 535-60152
Rapport technique no. MAT-88-027

Mars 1988

FC-6443

CLIENT: CNRC - IGM
a/s Monsieur Serge Dallaire
75, de Mortagne
Boucherville, (Québec)
J4B 6Y4

RESPONSABLE DE PROJET:

René Crescent
Groupe Métaux et céramiques

C.G.:

D.S.:

Sainte-Foy, le 30 mars 1988

CRIQ
CENTRE DE RECHERCHE
INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ

I - SITUATION GLOBALE DE LA TECHNOLOGIE SOL-GEL ET DE LA TECHNOLOGIE DU COULAGE EN BARBOTINE

2.0 DESCRIPTION DES MONTAGES EXPÉRIMENTAUX ET DE L'APPAREILLAGE 2-1
2.1 Technologie sol-gel 2-1
2.1.1 Préparation et caractérisation des sols 2-1
2.1.2 Préparation et caractérisation des poudres 2-5
2.1.3 Élaboration de revêtements et fabrication de pièces 2-8
2.2 Technique du coulage en barbotine 2-10
2.2.1 Préparation et caractérisation des barbotines 2-10
2.2.2 Préparation des moules 2-12
2.2.3 Fabrication et caractérisation des pièces 2-13
2.2.4 Matériaux 2-14

3.0 TECHNOLOGIE SOL-GEL 3-1
3.1 Production de poudres 3-1
3.1.1 Objectif 3-1
3.1.2 Stratégie de recherche 3-1
3.1.3 Procédures expérimentales 3-3
3.1.4 Résultats et discussions 3-8
3.1.4.1 Essais d'hydrolyse et de séchage 3-8
3.1.4.2 Essais de lyophilisation 3-41
3.2 Production de sols 4-42
3.2.1 Procédure expérimentale 3-42
3.2.2 Résultats et discussions 3-47
3.3 Production de revêtements 3-61
3.3.1 Revêtements de gels d'alumine sur substrats d'alumine 3-61
3.3.2 Revêtements composites sur substrats de cuivre 3-62
3.4 Production de pièces 3-63
Notes - Chapitre 3 3-67
Références - Chapitre 3 3-75

TABLE DES MATIERES (suite)

4.0 TECHNOLOGIE DU COULAGE EN BARBOTINE 4-1
4.1 Objectifs 4-1
4.2 Stratégie de recherche 4-1
4.3 Procédures expérimentales 4-3
4.3.1 Matières premières 4-3
4.3.2 Préparation des moules 4-6
4.3.3 Préparation des barbotines 4-10
4.3.4 Coulage 4-13
4.3.5 Démoulage et traitement des échantillons 4-13
4.3.6 Usinage 4-15
4.3.7 Cuisson 4-17
4.3.8 Caractérisation 4-17
4.4 Résultats et discussions 4-19
4.4.1 Influence de la nature physico-chimique des barbotines 4-23
4.4.2 Influence du mode de préparation de la barbotine 4-25
4.4.3 Influence de la nature des moules et de la température de frittage..... 4-32
4.4.4 Influence de la température de frittage, de la nature des solvants et de la nature des défloculants..... 4-35
4.4.5 Remarque sur la porosité et sur sa mesure 4-35g
4.4.6 Caractérisation morphologique de la distribution de la zircone 4-38

Références - Chapitre 4 4-47

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS
A) Technologie sol-gel
B) Technologie du coulage en barbotine
Notes - Conclusions et recommandations
Références - Conclusions et recommandations

ANNEXE "A": Résumé des expériences ayant conduit à la production de poudres à l'aide de l'atomiseur-séchoir

RÉSUMÉ

Les nombreuses technologies qui ont été développées pour la mise en forme des céramiques peuvent être regroupées en deux grands ensembles selon l'attitude qu'elles adoptent face à la nécessité de créer, pendant le formage, un arrangement de particules qui maximise la densité. Dans le premier ensemble on retrouve toutes les méthodes que l'on pourrait qualifier de "dures" et qui cherchent à "imposer" la compacité par des moyens mécaniques: pression, injection, extrusion, calibrage, etc. Dans le second ensemble on trouve, au contraire, des méthodes qu'il faudrait qualifier de "douces" parce qu'elles cherchent plutôt à "favoriser" la compacité en contrôlant les interactions électrostatiques qui existent entre les particules, et s'en remettent à un processus de croissance "naturelle" pour créer un empilement compact. Les plus célèbres méthodes de ce second ensemble sont la technologie sol-gel et la technologie du coulage en barbotine. Pour explorer les potentialités de ces deux technologies, le CRIQ et l'IGM ont défini un programme de recherche, qui a été réalisé dans les laboratoires du Centre, et dont les résultats sont présentés dans ce rapport.

Les principaux accomplissements technologiques de ce programme peuvent être résumés comme suit:

A - Technologie sol-gel

a. Conception d'une procédure expérimentale qui permet d'obtenir des sols d'alumine clairs, stables, et qui peuvent être conservés plusieurs mois.

b. Mise au point d'une méthode de caractérisation des sols par spectrophotométrie.

c. Analyse de l'influence des paramètres d'opération d'un atomiseur-séchoir sur la production de poudre à partir de sols.

d. Démonstration de la possibilité d'obtenir des poudres très fines (inférieures à 1 micron), de même taille, et sphériques, à l'atomiseur-séchoir.

e. Exploration des conditions d'élaboration de revêtements d'alumine sur substrat d'alumine ou de cuivre.

f. Exploration des conditions de fabrication de pièces monolithiques.

B - Technologie du coulage en barbotine

a. Mise au point d'une technique de préparation et de coulage des barbotines Al_2O_3-ZrO_2.

b. Analyse de l'influence de:
- la forme et la nature du moule;
- la nature du défloculant;
- la température du frittage;
- la nature et la proportion de la 2e phase (ZrO_2);
- la taille des particules de la matrice (Al_2O_3).

c. Exploration de diverses techniques de caractérisation morphologique de la qualité des composites.

Tous les résultats obtenus au cours de ce projet démontrent de façon éloquente que nos laboratoires ont atteint les limites accessibles à la seule expertise technique. Pour accomplir de nouveaux progrès vers l'élaboration de céramiques fines par la technologie sol-gel et celle du coulage en barbotine, il faudrait à tout le moins, caractériser les propriétés électrophorétiques des dispersions et le comportement rhéologique des sols, des gels, et des barbotines. Les mesures spectrophotométriques pourraient également être étendues vers l'infrarouge.

I - SITUATION GLOBALE DE LA TECHNOLOGIE SOL-GEL ET DE LA TECHNIQUE DU COULAGE EN BARBOTINE

La technologie sol-gel recouvre un ensemble de méthodes que l'on classe parfois dans la "chimie douce" et qui permettent d'élaborer des produits aussi divers que des poudres, des fibres, des revêtements, des films minces, des membranes et des pièces monolithiques.

L'activité qui existe dans ce domaine est donc très intense, surtout sur le plan technologique, et il est pratiquement impossible de structurer un domaine dont les racines sont si profondes et les ramifications si étendues. Nous avons alors choisi de présenter la technologie sol-gel, non pas en essayant de traiter chacun des grands thèmes scientifiques qu'elle recouvre, mais plutôt en essayant de dégager les grands axes de développement choisis par quelques laboratoires, et de montrer la cohérence interne qui gouverne l'évolution technologique. Etant dans l'impossibilité de résumer tous les travaux effectués par tous les laboratoires, nous avons effectué un tri, en ne retenant que quelques équipes dont les contributions technologiques nous ont paru les plus intéressantes. Nous avons donc passé sous silence de nombreux travaux qui mériteraient sans doute d'être exposés dans un rapport plus complet.

Quant à la technologie du coulage en barbotine, elle est encore largement empirique, et n'a pas retenu l'attention des grands centres de recherche, si ce n'est pour quelques travaux dans des domaines très particuliers. Nous ne présenterons donc pas à ce sujet, une revue de la littérature qui ne serait qu'une compilation de techniques, ou un exposé de la physico-chimie des suspensions.

ANGLETERRE - AERE, Harwell

Nous commençons notre présentation du procédé sol-gel en exposant le travail de ce groupe de l'Atomic Energy Research Establishment pour rappeler que dans certains segments de l'industrie, le procédé sol-gel est utilisé depuis plusieurs années et considéré comme rentable sur le plan économique. Dans l'industrie nucléaire, le procédé sol-gel est préféré à plusieurs autres parce qu'il offre trois grands avantages:

- il permet d'obtenir des céramiques denses sans manipuler des poudres dangereuses (ex.: ThO_2) puisqu'il ne fait appel qu'à des solutions liquides. Le confinement des matières nocives est donc relativement facile;

- il permet d'abaisser la température de frittage des particules de thorie de 1400 à 1100°C. Ce "gain" de température facilite beaucoup le design des installations;

- il permet de former très facilement des particules sphériques.

La plus grande contribution technologique du groupe de l'AERE n'a pas été d'appliquer le procédé sol-gel à la production de combustible nucléaire, mais a consisté à explorer de façon systématique[1] les diverses techniques qui peuvent être utilisées pour produire un sol, puis pour transformer ce sol en gel.

1. La production des sols

De nos jours, la disponibilité de composés métalorganiques[2] (dont les plus communs sont les alcoolates, aussi appelés alkoxydes) nous incite à oublier qu'il fut un temps où la production d'un sol stable soulevait beaucoup de difficultés. Les trois techniques élaborées par ce groupe sont les suivantes:

A._ Technique d'extraction

L'hydrolyse d'un sol métallique produit un oxyde finement divisé. L'acide produit par la réaction est enlevé à l'aide d'une amine (par ex.: PRIMENE JMT). Cette technique est utilisée pour produire des sols de TiO_2 par la réaction: $TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$.

B._ Technique de décomposition

La décomposition thermique d'un sel produit un oxyde pulvérulent qui est ensuite dispersé dans de l'eau et peptisé par ajustement du pH. Un exemple typique est celui de la production de thorie par la réaction:

$$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O + 2H_2O \xrightarrow{475°C} ThO_2 + 4HNO_3 + 4H_2O$$

C._ Technique de défloculation

Dans ce cas, on cherche à former un hydroxyde par réaction d'une base et d'un sel. Le précipité est lavé, puis défloculé et peptisé en ajustant le pH. Un exemple type est le suivant:

$$TiCl_4 + 4NH_4OH \rightarrow Ti(OH)_4 + 4NH_4Cl$$

CRIQ

2. La production des gels

Pour produire un gel à partir d'un sol, on peut utiliser les trois techniques suivantes:

A._ Déshydratation à l'air: dans ce cas, le retrait qui accompagne le séchage occasionne la fragmentation du gel, et on ne produit ainsi que des blocs anguleux et de forme irrégulière. Les deux techniques suivantes permettent au contraire de former des granulats sphériques qui peuvent être compactés ou injectés facilement[3].

B._ Déshydratation par un liquide: le sol est ici introduit, goutte à goutte, dans un liquide qui possède une certaine affinité pour le solvant que contient ce sol. Au cours de leur chute dans le liquide, les gouttes perdent progressivement leur solvant et gélifient[4]. Après sédimentation, les particules sphériques ainsi produites sont extraites du réservoir, lavées à l'acétone, séchées, puis calcinées. La Figure 1 montre le schéma de cette opération (notons que le solvant peut être recyclé ainsi que les microsphères qui n'ont pas une taille convenable).

C._ Neutralisation du sol: les sphères sont générées en formant une émulsion liquide-liquide de sol dans un liquide organique immiscible (par ex.: 1:1:1 trichloroéthane). On provoque la gélation en injectant de l'ammoniac, ou une amine liquide (qui extrait l'acide utilisé pour peptiser le sol).

CRIQ

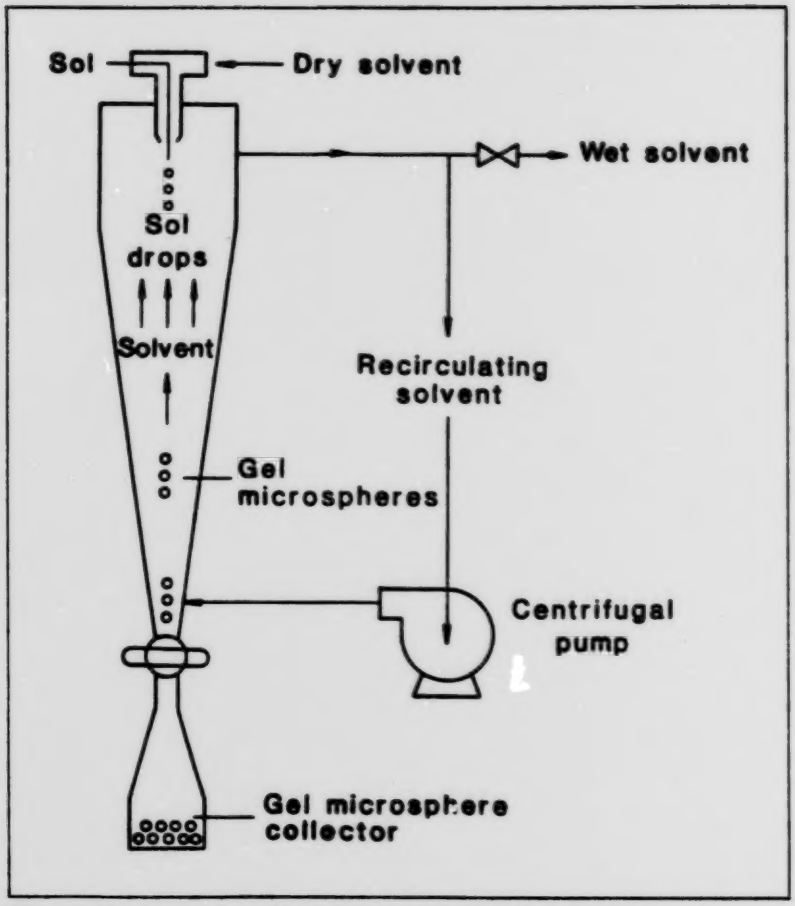


Fig. 1 The preparation of gel spheres using a dehydrating solvent

CRIQ

1. Et à publier leurs résultats! Plusieurs autres centres publient très peu et quand ils le font, les résultats sont souvent fragmentaires.

   Rappelons que l'un des premiers congrès sur le procédé sol-gel a été organisé en 1968 pour exposer ses applications à l'industrie nucléaire.

2. Nous n'utilisons par le terme "organométallique" pour la raison suivante (Encycl. KIRK-OTHMER' vol. 16, p. 555):

   Organometallics are compounds that contain carbon-metal bonds. Only those compounds with carbon-metal bonds, with emphasis on those that are industrially important, are discussed here (see Organometallics-metal complexes). Certain compounds, eg. metal alkoxides and metal carboxylates, contain metallic and organic moieties, but no direct carbon-metal bonds are present, and these compounds are not considered organometallics.

3. Ces procédés sont donc très bien adaptés à la production de poudres céramiques destinées à la production de revêtements par projection à l'aide d'une torche au plasma. Dans un article récent, G. SCHWIER montre des poudres ZrO_2:Y_2O_3 quasiment sphériques et très denses produites par sol-gel, (diamètres d'environ 40 microns)(1.1).

4. Si le sol n'est pas susceptible de gélifier, on retrouve (à peu de chose près) la technique du séchage liquide (liquid drying), dans laquelle une solution aqueuse d'un sel est pulvérisée dans un liquide hygroscopique (acétone ou méthanol, par ex.). On obtient ainsi une poudre très fine (80 angström) et très homogène, (1.2,1.3,1.4).

ALLEMAGNE - Schott Glaswerke
(Mainz)

Cette célèbre compagnie verrière semble avoir mis au point les premières applications industrielles et commerciales du procédé sol-gel, et ce vers 1939. Ce n'est toutefois que trente ans plus tard qu'un chercheur de cette compagnie, H. SCHROEDER, a fait paraître dans la littérature scientifique un excellent compte-rendu des acquis technologiques et des principaux axes de développements. Depuis 1971, un autre chercheur, H. DISLICH, s'est chargé de faire connaître les recherches effectuées par SCHOTT GLASWERKE et a publié, au cours des dernières années, une douzaine d'articles dont la majorité porte sur la technologie des films minces. Malheureusement, la nécessité de protéger une avance technologique oblige sans doute cette compagnie à ne pas divulguer les détails des procédés et à focaliser leurs publications sur la qualité et la performance des produits obtenus. Il est par conséquent pratiquement impossible d'utiliser les données publiées pour mieux comprendre la nature des phénomène associés aux transformations sol-gel[1]. Nous limiterons donc notre présentation aux seules utilisations du procédé.

1. L'avenir du procédé sol-gel

On pourrait s'attendre à ce qu'une commpagnie ayant quarante ans d'expérience dans l'utilisation de ce procédé se montre enthousiaste quant à son avenir, tout particulièrement à une époque où la recherche est intense et les progrès rapides. Disons tout de suite qu'il n'en est rien, le ton reste modéré et, en 1986, H. DISLICH admettait même que:

CRIQ

"Except for some rare cases, it* has not yet brought technological achievements that cannot be attained otherwise by some different method".
*(procédé sol-gel)

Dans un article publié l'année précédente (1985), il avait présenté, (voir Fig. I) une vision légèrement plus neutre.

Dans ce même article, H. DISLICH est revenu sur certains arguments qui jouent pour ou contre la technologie sol-gel. Le premier de ceux-ci considère que le procédé sol-gel est économiquement viable parce que l'utilisation d'alcoolates permet d'abaisser la température requise pour obtenir une céramique ou un verre dense. Selon H. DISLICH cet argument est spécieux car il ne suffit pas de considérer le bilan énergétique d'une seule opération (synthèse, consolidation, etc.); il faut établir un bilan énergétique global. Nous reproduisons ici le texte de H. DISLICH:

"One important point is the drastically reduced synthesis temperature, but this is achieved at the cost of highly reactive starting materials, mostly alkoxides, which are more expensive than oxides. The recurring question of saving energy must be answered in the negative, even in the future. Without carrying out detailed calculations, it can still be estimated that the predictable application of special products defines the total economic limits on the one hand, while on the other hand the energy required for the production of the highly reactive synthetic starting materials (these do not occur in nature, since they must by definition by hydrolysable) must also be taken into account. Over and above, the use of solvants must be considered in the cost".

CRIQ

1. Introduction

Professor Uhlmann's kind invitation to talk on the subject of sol–gel at this colloquium in honour of Professor Norbert Kreidl on the occasion of his 80th birthday is a great privilege, but this privilege also entails a certain element of danger. The danger lies in the fact that not only a state-of-the-art report is expected, but also an extrapolation, a prognosis of the anticipated progress in

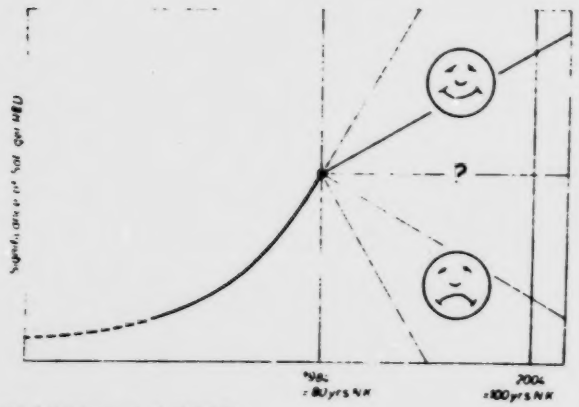


Fig. 1. Significance of sol–gel R & D

0022-3093/85/$03.30 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

CRIQ

Le deuxième argument concerne l'utilité du procédé sol-gel pour produire des films minces. Dans ce cas, d'autres procédés (déposition sous vide, CVD, etc.) peuvent offrir d'aussi bons résultats mais la technologie sol-gel demeure la seule alternative lorsque des "advantages in chemistry are added to those of the process itself". C'est ainsi que l'on peut, par exemple, incorporer de fines particules métalliques au sein d'une couche mince d'oxydes.

Le troisième argument est appliqué au problème de la fabrication des fibres. Si la composition chimique du mélange de départ est telle que le produit peut facilement être fondu, il est inutile d'utiliser la technologie sol-gel, car les fibres produites par fusion-solidification auront toujours un état de surface d'une qualité supérieure à celui des fibres produites par gélification-consolidation, puisque dans ce dernier cas, le séchage provoque presque immanquablement l'apparition de fissures. De plus, la production de fibres longues par un procédé continu est difficile à mettre en oeuvre puisque la vitesse de production est limitée par un processus très lent: la diffusion; diffusion de l'eau vers le centre de la fibre[2] et diffusion des produits de condensation vers la surface de la fibre.

En tout et pour tout, la compagnie SCHOTT est assez optimiste. Elle admet que le procédé sol-gel ne sera sans doute pas appliqué industriellement dans tous les domaines où s'effectuent des recherches, domaines dont la Fig. II donne une juste image, mais elle croît que dans le cas particulier des films et des couches minces, cette technologie connaîtra une expansion certaine.

CRIQ

7. Looking to the future

The chemistry and technology of the sol-gel process are inseparable and mutually dependent. Both are still in the stage of fundamental development.

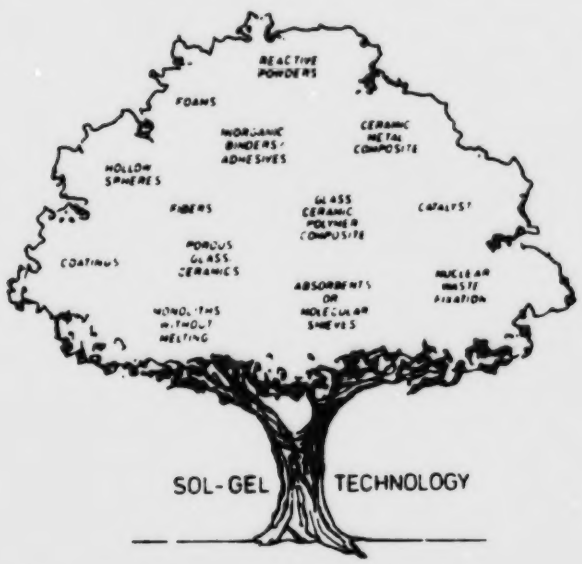


Fig. 14. Sol-gel technology.

Schott Glaswerke, Hattenbergstr. 10, 6500 Mainz, FRG

Abstract

L'histoire et le procédé sol-gel de la fabrication de couches par dépôt au trempé sont décrits et aussi la chimie comme base des produits différents. On discute les produits classiques d'un seul oxyde et, en outre, le stannate de cadmium, le verre silicophosphate et l'oxyde d'étain-indium comme exemples de modernes couches d'oxyde à plusieurs compostants.

History and procedure of sol-gel dip coatings are described and also the chemistry as the basis of different products. Classical single oxide products are reported. In addition, cadmium stannate, silicate-phosphate-glass and indium-tin oxide are discussed as examples of modern multicomponent oxide coatings.

1. History, process, chemistry and properties

The history of sol-gel derived dip coatings (see fig. 1) started in 1939 with respect to single oxides (1) and in 1969 with respect to multicomponent oxide coatings (2).

1939	W. Geffcken and E. Berger Dtsch. Reichspatent 736 411 Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena Single oxide coatings by sol-gel process
1952-1979	H. Schroeder Thin film physics with dip coatings
1959	Car rear view mirrors TiO_2 - SiO_2 - TiO_2 Production at Schott
1964	Anti-reflection coatings TiO_2/SiO_2 - TiO_2 - SiO_2 Production at Schott
1969	IROX^R, Sunshielding windows, TiO_2 Production at Schott, 1 Mio m^2
1969	H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann F.R.G.-Patent 19 41 191 Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz Multicomponent oxide coatings (Glass, glass ceramics, crystalline substances)

Fig. 1 History of dip coating process

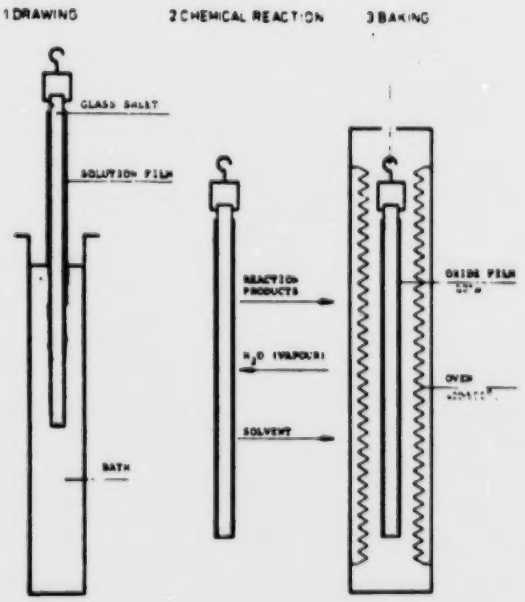


Fig. 2 Production in dipping process

Fig. 2 shows the procedure of dip coating, now in operation for many years.

CRIQ

2. La technologie des films et des couches minces

Pour produire une couche mince par la technologie sol-gel, il faut tout d'abord déposer un film liquide sur la surface à recouvrir. Les différents procédés qui ont été mis au point pour effectuer cette opération sont:

. Le trempage: (dipping process)
Dans ce procédé, on immerge la pièce, totalement ou en partie, dans la solution; puis on l'en extrait à une vitesse donnée. Cette technologie est utilisée par la compagnie SCHOTT pour recouvrir de grandes plaques de verre (12 m^2) d'un film qui limite la transmission du rayonnement infrarouge. Nous reproduisons plus loin le schéma de ce procédé (Fig. III).

. Le mouillage: (lowering process)
Dans ce cas, la pièce est fixe et placée dans un contenant que l'on remplit de solution puis que l'on vide à une vitesse donnée.

. L'étalement: (spreading process)
Celui-ci n'est pas effectué manuellement mais en faisant tourner dans un plan horizontal la surface sur laquelle la solution est arrivée sous forme d'un jet liquide. Ce procédé n'est donc pas applicable à des pièces de grandes dimensions.

. La projection: (spraying process) — La solution est simultanément atomisée et projetée sur la surface à recouvrir. Soulignons qu'avec ce procédé il est relativement difficile d'obtenir un film homogène et d'épaisseur constante.

Comme nous venons de le dire, le procédé de trempage semble être (et de loin) celui qui est le plus utilisé. Il est donc utile d'examiner brièvement les principales variables qui gouvernent l'épaisseur du film obtenu. Selon les théories hydrodynamiques de LANDAU et LEVICH, l'épaisseur du film est donnée par l'expression.

$$T = 0{,}944 \left(\frac{\eta u}{\sigma}\right)^{1/6} \left(\frac{\eta u}{\rho g}\right)^{1/2}$$

où T = épaisseur du film
ρ = densité de la solution
σ = tension de surface de la solution
g = constante gravitationnelle
u = vitesse d'extraction du bain
η = viscosité de la solution

Si la surface à recouvrir n'est pas perpendiculaire à la surface du bain, il faut rajouter une variable: l'angle d'inclinaison (ϕ) du substrat avec l'horizontale. Soulignons que la tension de vapeur de la solution semble également exercer une certaine influence.

Généralement, l'épaisseur de la couche déposée est assez faible et, après cuisson, un seul trempage laisse un film d'environ

300 Å. Pour obtenir des épaisseurs plus importantes il faut procéder par des trempages répétés (entre chaque trempage il faut évidemment faire subir un traitement thermique à la couche qui vient d'être déposée). On peut ainsi effectuer jusqu'à 15 trempages successifs dans une solution qui, soulignons-le, n'est pas nécessairement toujours la même (ainsi, selon les théories optiques il faut, pour obtenir une surface antireflets avoir au moins trois couches d'indices de réfraction différents, quoique liés par une relation mathématique). Cette technique des trempages répétés permet-elle d'obtenir une couche de n'importe quelle épaisseur? En 1971, H. DISLICH écrivait que "it is difficult to obtain layers more than 0,5 micron thick", mais en 1981 des progrès substantiels semblaient avoir été accomplis, l'autorisant à écrire "layers of almost any thickness can be produced". Nous croyons toutefois qu'il serait irréaliste d'employer la technologie sol-gel pour produire des couches épaissses ou des revêtements lorsqu'il existe déjà, pour ce faire, des technologies simples et efficaces (projection par plasma, engobes, etc.).

Les propriétés physico-chimiques de la solution dans laquelle s'effectue le trempage constituent la pierre angulaire de ce procédé. Il faut tout particulièrement noter que cette solution ne contient pas d'eau. L'hydrolyse des alcoolates s'effectue lorsque la surface recouverte du film liquide est exposée à une atmosphère contenant une certaine proportion de vapeur d'eau. L'utilisation à l'échelle industrielle d'une telle solution doit nécessiter certaines précautions. La compagnie SCHOTT mentionne toutefois que la solution-mère des revêtements ITO (Indium-Tin-Oxide) "is usually stable for more than 6 months".

Examinons maintenant les principales applications que la compagnie SCHOTT a réservées à la technologie sol-gel.

A - Revêtements sur les vitres utilisées dans la construction d'édifices

En général, il s'agit d'obtenir une vitre qui laisse passer les radiations visibles et qui réfléchit les radiations infrarouges. Nous reproduisons ci-dessous le passage consacré à ce type de produit dans le livre que la compagnie SCHOTT a publié sur le verre.

> "By means of thin film technology for coating large surfaces, the reflection and absorption characteristics of the glass surfaces can be altered in such a manner that energy conservation requirements and optimum air-conditioning requirements can be extensively achieved. For solar control, normal flat glass can be coated with metallic and/or oxide layers in such a manner that a high degree of light transmission can be achieved combined with a considerable amount of heat reflection (40-60%).
>
> To increase the capability of glass to insulate against cold temperatures, that is, to reduce the K-value of windows, thin film coatings are also used if they have a high degree of electron conductivity... The coatings allow more than 70% light transmission with a reflectivity in the infrared range of up to 90%, so that the thermal emissivity of the glass falls to between a fifth and a tenth of the normal value, thereby significantly reducing the K-value".

CRIQ

B - Revêtements anti-reflets sur les vitres et les miroirs

Ces vitres peuvent être utilisées, par exemple, dans le domaine artistique pour protéger des oeuvres d'art, ou dans le domaine technologique, pour fabriquer des appareils dont les cadrans sont plus facilement lisibles. Soulignons que la compagnie SCHOTT ne mentionne pas les revêtements sur les verres à lunettes comme une application possible du procédé sol-gel. Cette situation provient sans doute du fait que, par trempage, "the edges of dip-coated plates show small irregular zones 5-10 mm in width. These edge zones must be cut off"; or, dans le domaine de la lunetterie, les revêtements sont appliqués après la taille des verres.

En ce qui concerne les miroirs, les revêtements anti-reflets sont utilisés, par exemple, pour les rétroviseurs d'automobiles ou pour les glaces sans tain.

C - Revêtements spéciaux sur des verres

On retrouve dans cette catégorie des applications aussi diverses que la fabrication de filtres colorés, la protection de verres sensibles à l'humidité, ou le filtrage des radiations émises par les lampes à incandescence.

L'application la plus sophistiquée qui semble avoir été envisagée pour les revêtements sur verre concerne la production de fibres optiques. Une couche d'un verre spécial est déposée, par le procédé sol-gel, sur la surface interne d'un tube de silice qui est ensuite étiré. Mentionnons toutefois qu'en 1983, H. DISLICH mentionnait que cette technologie n'était pas utilisée sur une base industrielle.

1. Dans une discussion qui faisait suite à une présentation de la compagnie SCHOTT, et qui a été publiée, D.R. UHLMANN a bien résumé le sentiment que nous avons lorsqu'il a exprimé sa frustration en ces termes: "I was intrigued by your results, but I am concerned about the lack of any process details".

2. Quand on veut produire une couche mince ou une fibre, il est souvent préférable de ne pas ajouter d'eau dans la solution initiale mais de s'en remettre, pour effectuer l'hydrolyse, à la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

CRIQ

FRANCE - Université de Montpellier

Le laboratoire de science des matériaux vitreux, dirigé par le professeur J. ZARZYCKI[1], a commencé à publier des travaux sur le procédé sol-gel en 1976 et a, depuis ce temps, publié une quarantaine d'articles sur ce sujet.

La plus grande partie de ce travail a été consacré à l'élaboration de pièces monolithiques en verres (ou - pour présenter les choses sous un autre angle - à l'élaboration de verres sous forme monolithique). Cette orientation se situe d'ailleurs dans le prolongement direct des travaux antérieurs effectués par J. ZARZYCKI sur la structure de l'état amorphe et la science de l'état vitreux (soulignons que, dans cette veine, J. ZARZYCKI a publié, en 1982, un très bon ouvrage portant sur: "Les verres et l'état vitreux"). En plus des recherches visant à produire des pièces monolithiques, quelques travaux ont été consacrés à la technologie des films minces (2 publications) et à l'étude des paramètres de production des fibres de verre (2 publications). La synthèse de composés cristallins semble avoir fait l'objet de quelques recherches mais n'a été présentée comme telle que dans un seul article qui est du reste très court.

D'un point de vue technologique et scientifique, les grandes lignes de force qui se dégagent de tout l'ensemble de ce travail sont les suivantes:

1. Matières premières et limites du procédé sol-gel

Tous les systèmes d'oxydes étudiés par ce laboratoire contenaient une forte proportion de silice. Cette silice peut être introduite dans la préparation de base sous la forme d'un alcoolate ($Si(OCH_3)_4$ ou $Si(OC_2H_5)_4$) ou sous la forme d'un hydrosol de silice. Les alcoolates étant relativement chers et difficiles à manipuler (puisqu'ils réagissent avec la vapeur d'eau), il est tentant d'utiliser les hydrosols, et c'est ce qu'a fait ce laboratoire dans les premiers stades de son programme de recherche en choisissant d'employer le LUDOX AS 40 de la compagnie DU PONT.

Ce choix soulève une question de terminologie le premier élément du terme "sol-gel" (i.e. sol) est, d'un point de vue étymologique, l'abréviation de "solution" mais a pris le sens de "liquide contenant une matière dispersée dans sa masse, sans que cette dispersion corresponde à la séparation du corps en ses molécules" (ROBERT). Quand on utilise une solution d'alcoolate et d'alcool ($Si(OCH_3)_4+CH_3OH$ ou $Si(OC_2H_5)_4 + C_2H_5OH$) peut-on encore parler de procédé sol-gel? Selon les chercheurs de ce laboratoire, la réponse est négative. Ils préfèrent réserver ce terme au procédé basé sur l'emploi d'un véritable sol de silice. Quant au procédé qui utilise des alcoolates, ils le qualifient de "méthode MOD" (Metallic Organic Derived. Soulignons qu'ils utilisent ce sigle dans leurs publications en français également.).

Mais, en dehors de ces considérations linguistiques, le problème de fond concerne l'équivalence des produits obtenus en utilisant l'une ou l'autre de ces matières premières. Peut-on

CRIO

indifféremment utiliser un alcoolate ou un hydrosol et obtenir le même résultat? Dès les premières recherches, la réponse a semblé négative. Les gels obtenus à partir d'un hydrosol cristallisent plus rapidement, lors de la transformation gel-verre, que les gels produits à partir d'un alcoolate. Dans le cas de la silice pure, par exemple, l'énergie d'activation du processus de cristallisation est de 145 kcal/mole lorsque le gel est produit à partir d'un hydrosol, et de 275 kcal/mole lorsque le gel est fabriqué en utilisant un alcoolate. (nous examinerons ci-dessous les raisons pour lesquelles ce phénomène de cristallisation est, en général, indésirable).

L'utilisation d'un hydrosol présente toutefois un énorme avantage: celui de ne pas introduire (en même temps que la silice) des groupements organiques dans le gel. D'un strict point de vue thermodynamique, ces groupements ne semblent présenter aucun désavantage particulier puisqu'ils sont éliminés par chauffage lors de la transformation gel-verre, mais d'un point de vue cinétique, il en va tout autrement. Lors du chauffage, il se produit une densification qui limite beaucoup la probabilité de réaction entre l'oxygène et les groupements organiques. Et si de tels groupements (plus ou moins pyrolysés) demeurent dans la structure, ils confèreront au produit final une teinte noirâtre incompatible avec les bonnes qualités optiques que l'on exige des verres. La seule technique efficace pour éliminer totalement ces résidus consiste à chauffer très longtemps le gel dans le domaine des basses températures (2 semaines pour atteindre 500°C et maintien de cette température pendant 12 heures). Précisons toutefois que cette technique ne semble pas applicable à tous les types de gels, et dans le cas du système SiO_2-B_2O_3 la présence de résidus carbonés n'a pas pu être évitée dans les verres riches en B_2O_3.

En dehors de la silice, tous les autres oxydes qui entrent dans la composition des verres ont été introduits sous la forme d'alcoolate ou de nitrates. Bien qu'ils n'aient effectué que très peu de remarques à ce sujet, on peut supposer que l'utilisation d'alcoolates conduit probablement à un produit plus homogène mais amène aussi le problème lié à l'élimination des groupements organiques.

2. Verres ou vitrocérames? Le problème de la cristallisation

Pour transformer un gel en verre, il faut lui faire subir un traitement thermique dont le but ultime est de ne conserver, au sein de la masse, que les oxydes métalliques désirés, et d'éliminer l'eau et tous les produits organiques qui ont été nécessaires pour obtenir le gel. Quand on veut que le produit final soit un verre, il faut que ce traitement élimine la porosité qui existe dans le gel et ne provoque aucune cristallisation.

Or, les chercheurs de ce laboratoire ont observé que très souvent, les gels cristallisent au chauffage. Au premier abord, ce phénomène semble anodin car on peut toujours penser que, pour obtenir une structure amorphe, il suffit d'arrêter le chauffage juste avant que la cristallisation se produise. Mais c'est oublier que le chauffage provoque également un phénomène de densification. Si la cristallisation débute avant la densification totale, les cristaux déjà formés entraveront l'écoulement visqueux qui est responsable de l'élimination de la porosité et l'on ne pourra pas obtenir (dans des délais raisonnables) un verre dense et transparent.

CRIQ

On peut toujours penser qu'un tel phénomène pourrait être exploité pour produire des vitrocérames mais les travaux publiés ne démontrent pas qu'il est plus facile de contrôler la cristallisation que de l'éviter.

Au début de leurs travaux, les chercheurs de ce laboratoire ont attribué cette cristallisation à l'effet minéralisateur des ions OH^-. Ainsi un verre La_2O_3-SiO_2 contenant 400 ppm OH^- cristallise plus vite que lorsqu'il contient 100 ppm OH^-. Mais, petit à petit, ils en sont venus à penser que les vrais responsables de ce phénomène étaient probablement les ions métalliques Na^+, K^+, Li^+. Cette hypothèse leur a d'ailleurs permis d'expliquer pourquoi les produits fabriqués à partir d'hydrosol cristallisent plus facilement que les produits obtenus en utilisant des alcoolates. L'hydrosol LUDOX contient de 2000 à 4000 ppm Na^+ alors que les alcoolates de silicium n'en contiennent que 10 ppm environ. (Soulignons que, dans une publication, ils ont présenté une série d'expérience dont la conclusion était radicalement opposée à celle que nous venons de citer, i.e. les gels fabriqués à partir de $Si(OCH_3)_4$ cristallisaient plus vite que les gels de LUDOX AS 40). Si certains ions ont un effet minéralisateur, il en est d'autres qui ne provoquent pas l'apparition de ce phénomène (ou qui - règle plus générale - ne font que le retarder), et qui sont donc plus utiles à l'élaboration des verres (B^{3+}, par exemple).

3. La production de monolithes

Comme nous l'avons déjà indiqué, un des principaux objectifs de ce laboratoire semble avoir été de produire des verres sous

CRIQ

forme monolithique. Au cours des années, trois grandes avenues ont été explorées. Ces avenues sont (par ordre d'apparition chronologique): la fusion, le pressage et le séchage. Nous allons maintenant examiner chacune de ces technologies avec un peu plus de détails:

A - La fusion: Pour produire un verre monolithique, il suffit de chauffer un gel à des températures de plus en plus élevées jusqu'à provoquer la fusion; sans se soucier des transformations morphologiques qui peuvent se produire avant celle-ci. Dans ce cas, le recours à la technologie sol-gel ne présente qu'un seul avantage, celui de permettre un mélange intime des constituants de base.

B - Le pressage à chaud: Pour fabriquer un verre, il ne suffit pas de fondre des matières premières. Il faut encore éliminer les nombreuses bulles qui flottent au sein d'un liquide relativement visqueux, c'est le but de l'opération d'affinage. Quand le verre est produit par fusion d'un gel, le nombre de bulles est très grand car le gel est un milieu très poreux. L'affinage sera donc laborieux et il est par conséquent intéressant de chercher d'autres voies pour la production de pièces monolithiques. La solution retenue par ce laboratoire a été le pressage uniaxial à chaud, sous vide, et en matrice de graphite. La température de pressage est choisie de façon telle que la viscosité du verre soit de 10^{10} poises pendant le pressage. Pour un verre B_2O_3-SiO_2, les paramètres de pressage sont:

Température: 550°C
Durée : 30 minutes
Pression : 45 MN/m^2

CRIQ

Le principal problème auquel se trouve confrontée cette technique est celui de la déshydratation du gel. Pour assurer celle-ci, on soumet l'échantillon déjà placé dans la matrice de la presse, à un traitement thermique. Dans le cas du verre précédemment cité, les paramètres de traitement sont:

Température: 480°C
Durée : 210 minutes

Malgré cette précaution, il ne semble pas possible d'élaborer n'importe quel verre en utilisant cette technologie (par ex.: verres SiO_2-B_2O_3 riches en B_2O_3).

C - Le_séchage: La façon la plus élégante d'obtenir une pièce monolithique consiste à chauffer progressivement le gel jusqu'à élimination complète de sa porosité. Malheureusement, avant d'éliminer les pores, il faut commencer par les vider du solvant qu'ils contiennent. Avant de densifier et de fritter le gel, il faut le sécher. Cette opération de séchage ne va pas sans difficultés car les contraintes induites par le phénomène de capillarité provoquent souvent l'apparition de fissures, détruisant ainsi la monolithicité de la pièce. Les solutions déjà proposées à ce problème sont très classiques et méritent d'être énumérées. Ce sont:

1. Le renforcement du gel: on cherche à accroître la résistance des liaisons qui unissent les particules (dans le cas des gels colloïdaux).

CRIQ

2. La réduction des contraintes dues à la tension de surface: on peut augmenter le diamètre des pores, remplacer l'eau (solvant habituel) par un liquide dont la tension de surface est plus faible (l'acétone par exemple), ou rendre la surface du gel hydrophobe.

Mais la solution retenue par ce laboratoire est plus élégante que celles qui viennent d'être nommées. Elle consiste à transcender la notion du séchage pour la remplacer par celle d'évacuation hypercritique du solvant. Cette technologie consiste à établir, au sein du gel, des conditions de température et de pression qui abolissent toute différence entre l'état liquide et l'état gazeux. Sur un diagramme de phase (P=f(T)), ce procédé est représenté de façon schématique par une ligne quelconque qui ne coupe pas la frontière liquide-gaz, mais qui contourne le point critique. Dans le cas des gels de silice, les conditions hypercritiques sont: température = 270°C; pression = 140 bars; (précisons que, sous de telles conditions, ces gels cristallisent). On obtient ainsi un matériau très poreux appelé AEROGEL et qui peut être densifié par frittage. Ces AEROGELS contiennent de 3000 à 3500 ppm de groupes OH^- et leur présence peut nuire à la densification (en provoquant un phénomène de moussage). Ces groupes peuvent être éliminés par un traitement de chloration à 500°C. Ce traitement peut être schématisé par la réaction:

$$\equiv Si\text{-}OH + CCl_4 \rightarrow \equiv Si\text{-}Cl + HCl + COCl_2$$

CRIQ

1. Le chercheur principal de ce laboratoire semble être, depuis 1978, J. PHALIPPOU. Soulignons que J. ZARZYCKI a été l'éditeur du "Third International workshop on glasses and glass ceramic from gels" (Montpellier, 1986).

CRIQ

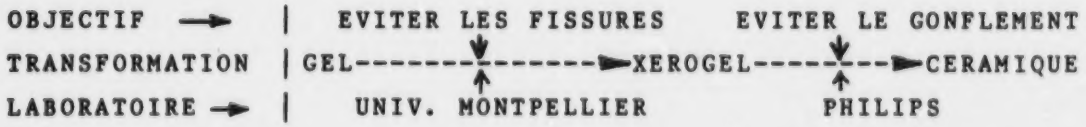
PAYS-BAS - Philips Research Laboratories, (Eindhoven)

Ce laboratoire s'est intéressé très tôt au procédé sol-gel et a publié un premier article sur ce sujet en 1973. Toutefois, pendant les dix années qui ont suivi, ce projet semble avoir été mis de côté, et ce n'est que depuis 1984 que ce laboratoire fait preuve d'une assez forte activité, ayant publié une dizaine d'articles, dont la majorité a été consacrée à la production de pièces monolithiques par frittage d'aérogels.

Nous examinerons ci-dessous ce que nous avons identifié comme étant les deux principales collaborations de ce laboratoire. La première concerne l'utilité des aérogels et, la seconde, la technique de l'évaluation hypercritique.

1. Utilité des aérogels

Les travaux de l'Université de MONTPELLIER ont démontré que l'évacuation hypercritique du solvant constitue une excellente méthode de séchage puisqu'elle minimise les contraintes, et permet par là-même d'obtenir des xérogels monolithiques très poreux que l'on appelle aérogels. Les recherches du laboratoire PHILIPS ont permis de franchir une autre étape en prouvant que ces aérogels constituent les meilleurs précurseurs des céramiques monolithiques. La complémentarité que l'on retrouve entre ces deux groupes de travaux peut être résumée par le schéma suivant:



CRIQ

L'utilité des aérogels comme précurseurs de céramiques monolithiques provient de l'existence du phénomène suivant. Quand on chauffe un gel "normal", i.e. un gel dont la taille moyenne des pores est relativement petite (8Å), le frittage se produit très vite et les pores se ferment avant même que les réactions de condensation ne soient achevées. Tout progrès de la condensation génère alors de la vapeur d'eau (par ex.: $2(\equiv Si\text{-}HO) \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O$) et provoque un gonflement (ou moussage) du gel (ou du verre). Dans le cas d'un aérogel, les pores sont gros (50Å) et ne se ferment, au chauffage, qu'après la fin du processus de condensation. Il est alors possible d'obtenir une pièce monolithique sans défaut.

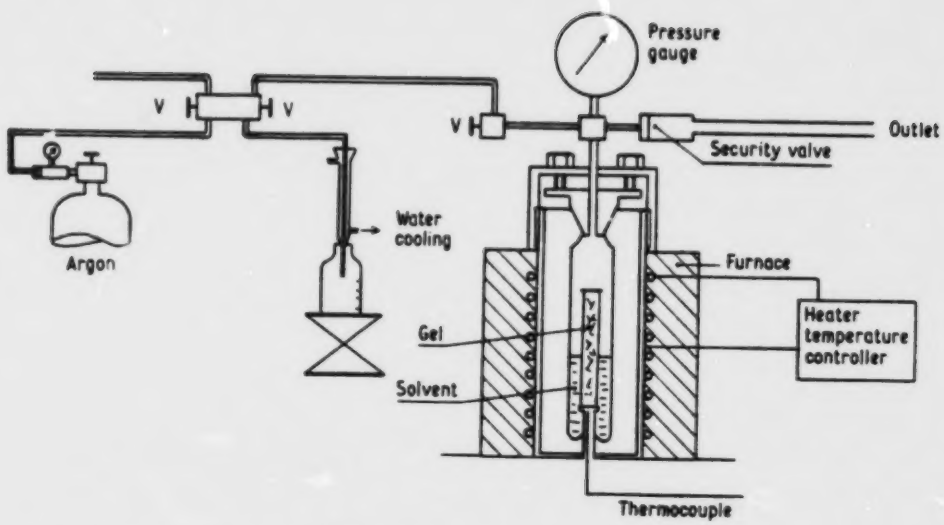
Précisons que, tout comme l'équipe de Montpellier, les chercheurs de PHILIPS admettent l'utilité d'un séchage plus poussé (qu'ils effectuent avec Cl_2 ou $SOCl_2$) du gel (avant ou pendant le frittage) mais, avec cette différence que pour eux, cette opération n'est nécessaire que pour la production de verres contenant une très faible concentration de groupes hydroxyles[1], alors que le groupe de Montpellier la considère indispensable afin d'éviter le moussage d'aérogels contenant 3000 ppm OH^-.

L'impact de cette découverte sur l'utilisation industrielle du procédé sol-gel pourrait être considérable car, alors qu'un gel normal doit être densifié par un chauffage très lent (moins de 5°/h), l'utilisation d'aérogels permet des taux de chauffage beaucoup plus rapides (100°/h)[2].

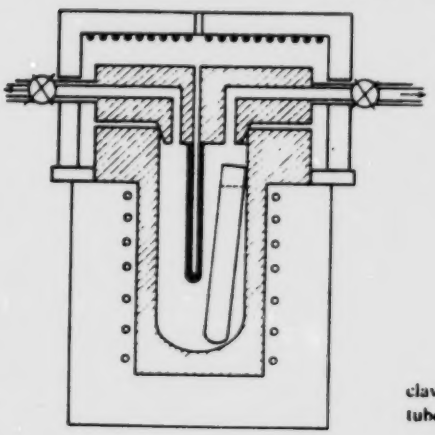
2. Le procédé d'évacuation hypercritique

Le laboratoire de PHILIPS a considérablement amélioré la technique d'évacuation hypercritique en remplaçant l'utilisation d'un excès d'alcool (tel que suggéré par l'équipe de Montpellier) par le recours à une pression de gaz neutre (appliquée dès le début de l'expérience). Nous reproduisons ci-dessous les schémas des montages utilisés par ces deux laboratoires ainsi que les cycles de chauffage et de pression utilisés par PHILIPS.

CRIQ

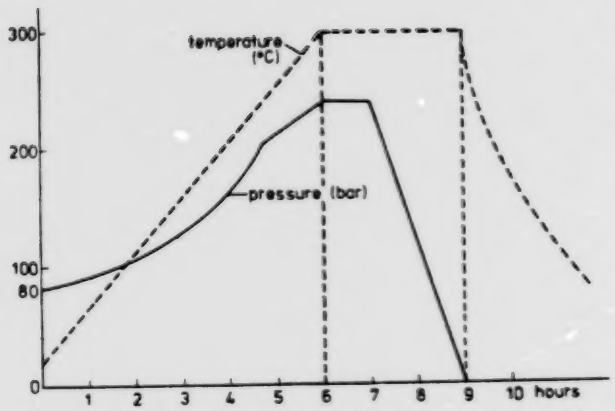


Autoclave equipment for the evacuation of the solvent under hypercritical conditions.



A schematical cross-section of an autoclave with gas connections and thermocouple tube in the lid supplied with furnaces.

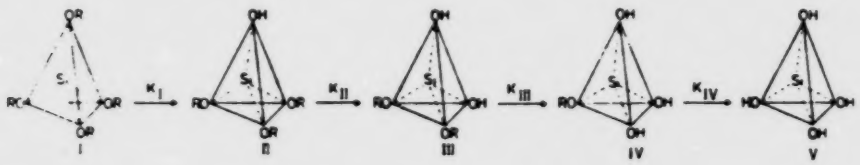
CRIQ



The temperature and total pressure during a drying process, starting with 80 bar N_2 and a heating rate of 50°C/h. After reaching 300°C decompression follows and finally the vessel is cooled down.

3.3 Reaction with Water

The most common step for the performance of the sol-gel process is to add water to the solution of alkoxides. In the case of a Me(I) alkoxide like sodium alkoxide, hydrolysis reaction is a very simple one. In the case of multifunctional elements like silicon a 4-step reaction has to take place for total hydrolysis as it is shown in equation (13).



CRIQ

1. Rappelons que ces groupes sont considérés comme des impuretés dans les verres destinés aux fibres optiques et que, selon T. MIYASHITA (N.T.T.), les fibres de silice doivent contenir, au total, moins de 0,001 ppm d'impuretés(15).En ce qui concerne cette application, il est intéressant de noter qu'à la fin de leur publication sur l'utilisation du procédé sol-gel pour la production de fibres optiques, I. MATSUYAMA et al. faisaient observer que: "it is recommended to use a low density gel as a precursor for the glass sintering in order to prevent the glass from foaming upon heating at high temperatures"(16).

2. Il importe toutefois de souligner que par rapport à un gel normal l'utilisation d'un aérogel peut nécessiter une température maximale de frittage plus élevée.

ALLEMAGNE - Fraunhofer Institut für Silicatforschung, (Würzburg)

L'institut Fraunhofer de recherche des silicates de Würzburg[1] a commencé à s'intéresser au procédé sol-gel vers 1982 et a maintenant publié une quinzaine d'articles sur ce sujet.

Le leadership scientifique semble être exercé par H. SCHMIDT, mais il faut également tenir compte du fait que l'une des plus grandes sommités de la science du verre, H. SCHOLZE, travaille pour cet institut (dont il était, au début des années 80, le directeur) et a cosigné à peu près la moitié des publications. L'expérience et la réputation de H. SCHOLZE (qui est l'auteur d'un livre très célèbre portant sur: "Le verre, nature, structure et propriétés" (1977) et qui a été l'éditeur du "Second International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels" (1983)), jointes à la compétence de H. SCHMIDT ont rapidement amené ce groupe à la fine pointe de la technologie et lui ont permis de définir un axe de recherche à la fois très original et très prometteur auquel nous allons maintenant consacrer quelques lignes.

1. Sol-gel et Céramiques - Un lien inévitable?

Il n'existe pas, à notre connaissance, de définition satisfaisante du procédé sol-gel, mais tout le monde s'entend néanmoins pour dire que c'est un procédé de production de céramiques[2]. Or, il s'agit là d'une simplification quelque peu hâtive car rien, dans le terme sol-gel, n'indique que le produit final doive être une céramique, i.e. (selon le sens commun) une combinaison d'un ou plusieurs éléments métalliques avec l'oxygène, le carbone, l'azote, ou le bore. D'un point de vue strictement

physico-chimique, le terme sol-gel n'implique rien d'autre que la transformation progressive d'un sol colloïdal ou d'une solution en gel. Tous les traitements thermiques qui peuvent - et doivent - être appliqués au gel pour obtenir une céramique ne sont pas inclus explicitement dans le terme sol-gel. Sont-ils donc à ce point indispensables qu'il est devenu inutile de les nommer? Est-il vraiment nécessaire d'éliminer tous les groupements organiques, organométalliques, ou simplement hydroxyles, qui existent dans le gel pour obtenir un produit qui sera d'une certaine utilité? Quand une substance contient des éléments métalliques, faut-il, pour qu'elle devienne un matériau (avec la notion d'utilité que ce terme implique), la transformer en céramique? Ce sont là quelques questions qui semblent avoir orienté les travaux de FRAUNHOFER INSTITUT. Et, au cours de leurs recherches, ils ont peu à peu découvert que le lien entre la céramique et le procédé sol-gel n'était pas vraiment indispensable; (ils ont, du même coup, fait reculer l'origine du procédé de plusieurs années, et jusqu'aux travaux de EBELMEN (Allemagne) en 1844). Beaucoup de céramiques ne sont pas utilisées à des températures élevées. Il n'est donc pas toujours indispensable de cuire ou de pyrolyser le gel, et on peut penser que le gel lui-même pourrait être utilisé. D'un point de vue chimique, cette idée est très féconde car on peut songer à introduire, au sein de la structure polymérique du gel, des groupements organiques divers, et obtenir ainsi des matériaux dont les propriétés sont très particulières. De tels matériaux se situent à la frontière entre les plastiques et les céramiques. C'est la raison pour laquelle ce laboratoire les a baptisés de l'acronyme ORMOSILS (Organically Modified Silicates)[3].

CRIQ

2. La chimie du procédé sol-gel

Les chercheurs du FRAUNHOFER ont focalisé tous leurs travaux sur la chimie de la transformation sol-gel, et c'est probablement dans leurs publications que l'on peut trouver une des meilleures descriptions des phénomènes qui se déroulent pendant cette transformation. Nous allons donc nous inspirer de leurs recherches pour présenter ci-dessous les éléments de base du procédé sol-gel.

Considérons par exemple les transformations que devra subir un alcoolate de silicium pour que l'on puisse fabriquer un gel. Cet alcoolate a pour formule $Si(OR)_4$ où $R=CH_3$ ou bien C_2H_5. D'un point de vue strictement mécaniste, on pourrait penser que, pour produire un gel, i.e. une structure tridimensionnelle, il suffira de faire réagir entre eux les groupes OR selon la réaction:

$\equiv Si-OR + RO-Si\equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + ROR$ (éther)

réaction qui conduirait à une polymérisation par allongement de la chaîne:

$\equiv Si-O-Si\equiv + RO-Si\equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si-O-Si\equiv + ROR$

etc... ... ...

Mais, en fait, de telles réactions sont plutôt rares et les travaux du FRAUNHOFER ont démontré que la première d'entre elles ne se produit qu'à environ 200°C, (et dans un gel obtenu par hydrolyse partielle).

Toutes les recherches ont démontré que, pour produire une structure tridimensionnelle, il faut faire réagir, soit un

CRIQ

groupe OR avec un groupe OH (ce qui générera un alcool, ROH), soit deux groupes OH entre-eux (ce qui entrainera la formation d'eau). Puisque les groupes hydroxyles sont indispensables, la première opération du procédé sol-gel aura donc pour objectif de produire ces groupes. Cette première opération du procédé sol-gel sera donc une hydrolyse.

Globalement, la réaction d'hydrolyse est très simple et peut s'écrire:

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \xrightarrow{\text{cat.}} Si(OH)_4 + 4\ ROH$$

(le catalyseur (cat.) peut être un acide ou une base)

Mais, en fait, cette réaction est la résultante de quatre réactions élémentaires qui sont:

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightleftharpoons HO\ Si(OR)_3 + ROH$$
$$HO\ Si(OR)_3 + H_2O \rightleftharpoons (HO)_2\ Si(OR)_2 + ROH$$
$$(HO)_2Si(OR)_2 + H_2O \rightleftharpoons (HO)_3SiOR + ROH$$
$$(HO)_3SiOR + H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + ROH$$

D'un point de vue stéréochimique, l'évolution de la réaction d'hydrolyse peut donc être décrite par le schéma I.

Soulignons que dans les composés (HO)xSi(OR)y; l'oxygène des groupes hydroxyles est celui de H_2O et non pas celui de $Si(OR)_4$.

Les paramètres qui influencent la vitesse d'hydrolyse sont les suivants:

. Concentration en H_2O: En général la vitesse d'hydrolyse augmente si cette concentration augmente, mais il existe des

cas où l'on observe l'effet contraire (pour $Si(OC_2H_5)_4$ et $Si(OCH_3)_4$, par exemple).

. Concentration du catalyseur: (tout particulièrement quand il s'agit d'un acide). Le fait que la vitesse d'hydrolyse s'accroisse lorsque la concentration du catalyseur augmente semble indiquer que les ions H^+ ne jouent pas seulement un rôle de catalyseur.

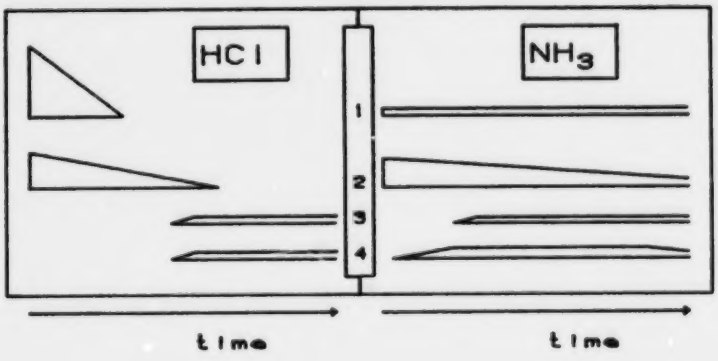
. Longueur de la chaîne alkyl: la vitesse d'hydrolyse diminue si cette chaîne augmente de longueur et c'est ainsi, par exemple, que $Si(OC_2H_5)_4$ s'hydrolyse moins vite que $Si(OCH_3)_4$. Précisons que cette conclusion est également valable pour le processus de condensation. Le temps nécessaire à la gélification augmente avec la longueur de la chaîne.

. La nature du catalyseur: (acide ou basique) joue un rôle complexe dont le schéma II donne un bref aperçu.

. Un dernier facteur qui exerce une profonde influence est la nature du solvant. En règle générale, la réaction d'hydrolyse se fait en présence d'un solvant dans lequel a été dilué l'alcoolate, mais qui peut également être ajouté à l'eau. Ce solvant est presque toujours un alcool, i.e. C_2H_5OH pour $Si(OC_2H_5)_4$, CH_3OH pour $Si(OCH_3)_4$. L'alcoolate peut former, avec ce solvant (ou en présence de ce solvant) des structures moléculaires complexes dont l'existence va exercer une profonde influence sur la vitesse de réaction (hydrolyse et condensation). Le schéma III résume les principales réactions qui créent de nouvelles structures au sein du liquide.

CRIQ

As a consequence, the differences in microstructure affect strongly the mechanical properties as indicated in table 1. How can these data be understood? As mentioned above, the process of hydrolysis and condensation should influence the cross-linking reaction and the mechanical and physical properties. With H^+ catalysis the rate of hydrolysis of $Si(OEt)_4$ is about $2\text{-}3\cdot10^3$ times slower than that of $(CH_3)_2Si(OEt)_2$ with a linear dependence of rate on H^+ concentration. The data could be confirmed by GC-MS investigation and by viscosity measurements of reacting systems of the single components. NH_3 kinetics are completely different, the hydrolysis rate of $(CH_3)_2Si(OEt)_2$ is slower than that of $Si(OEt)_4$ and decreases with increasing NH_3 concentration. Fig.2 shows schematically the chronological order of the different single reaction steps with HCl and NH_3 catalysis.



Scheme of the chronological order of the single reaction steps of gel formation with HCl and NH_3 catalysis. The ordinate expansion of the bars refers to the reaction rate.

1: Hydrolysis of $(CH_3)_2Si(OEt)_2$
2: Hydrolysis of $Si(OEt)_4$
3: Condensation of $(CH_3)_2Si(OH)_2$
4: Condensation of $Si(OH)_4$

In the HCl catalyzed case a low ratio of condensation to hydrolysis rate results. Since condensation occurs slowly and high concentrations of reactive compounds of both types are available, a fairly homogeneous network may be built up. In the NH_3 catalyzed case, hydrolysis of $(CH_3)_2Si(OEt)_2$ takes place very slowly so that at first the condensation of $Si(OH)_4$ by forming SiO_2-rich primary particles may occur. Later on $(CH_3)_2SiO$ will be incorporated in increasing amounts. It is not quite clear up to now how far possible inhomogeneities resulting from these kinetic reasons may be related to the SAXS data. So far, more data have to be obtained.

Concerning the abrasion, only a weak influence of the composition could be observed (see table 1). While the compositions 100/0 and 90/10 are too hard, the composition 50/50 was too elastic due to the high amount of linear polymerizing $(CH_3)_2Si(OEt)_2$. Since a retaining of 60-80% of uncrushed particles after having performed the abrasion test was found to be most suitable for practical purposes, further optimization was based on 70/30 composition. By variation of the catalyst

Soulignons que l'échange de ligands est un des phénomènes qui exercent le plus d'influence sur la vitesse d'hydrolyse. Ainsi, $(CH_3)_3\ Si(OC_2H_5)$ s'hydrolyse beaucoup plus vite en milieu acide, et beaucoup moins vite en milieu basique que $Si(OC_2H_5)_4$. Si l'échange de ligands a lieu pendant l'hydrolyse, on observe alors une vitesse d'hydrolyse qui varie dans le temps. Rappelons également que, dans le cas des alcoolates de silicium, la réaction de condensation ne se produit pas à température ambiante.

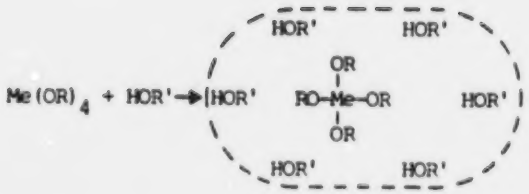
Avant même que l'hydrolyse ne soit terminée, des réactions de condensation sont à l'oeuvre. Les deux principales réactions sont les suivantes:

$$\equiv Si\text{-}OR + HO\text{-}Si\equiv \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + ROH$$
$$\equiv Si\text{-}OH + HO\text{-}Si\equiv \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + HOH$$

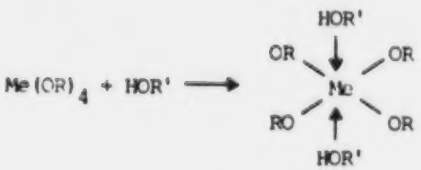
Peu à peu, cette création de polyorganoxymetaloxanes entraîne la formation d'une structure tridimensionnelle, i.e. un gel.

Puisque la réaction d'hydrolyse est à la base du procédé sol-gel, on peut penser que l'addition directe d'eau est indispensable. En fait, tel n'est pas le cas car l'eau peut elle-même être le produit d'une réaction chimique. A ce propos, les chercheurs du FRAUNHOFER se montrent avares de détails; ils se bornent à indiquer que l'une des réactions possibles fait appel à un halogénure HX selon le schéma suivant:

CRIQ



solvatation (5)



coordination (6)

coordination (7)
polymerization

$Si(OR)_4 + HOR' \longrightarrow R'O\text{-}Si(OR)_3 + HOR$ ligand exchange (8)

$Si(OR)_4 + Si(OR)_4 \longrightarrow (RO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + ROR$ condensation (9)

$\equiv Si\text{-}OR + HX \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}X + HOR$

$ROH + HX \rightleftharpoons RX + H_2O$

$\equiv Si\text{-}OR + H_2O \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}OH + HOR$

$\equiv Si\text{-}X + H_2O \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}OH + HX$ [4]

$2\ (\equiv Si\text{-}OH) \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O$

globalement on peut donc écrire:

$2\ (\equiv Si\text{-}OR) + HX \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + RX$

Il semblerait également qu'une réaction de silanolyse puisse être employée. Réaction qui s'écrit:

$\equiv Si\text{-}OH + C_6H_5\text{-}Si\equiv \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + C_6H_6$

Récemment, deux groupes américains ont fourni un peu plus de détails sur les réactions chimiques qui peuvent être employées pour générer l'eau in situ.

. Le groupe de ALLIED-SIGNAL inc. (1.7) génère l'eau par décomposition de l'alcool en autoclave. La réaction s'écrit.

$3\ C_4H_9OH \rightleftharpoons (CH_3)_2CCH_2$ (isobutène)
$+ C_4H_9.O.C_4H_9$ (dibutyl éther)
$+ 2H_2O$

. Le groupe de MANVILLE SERVICE corp. (1.8) génère l'eau par une réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol. La réaction s'écrit:

$$H_3C\text{-}COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons H_3C\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

3. Un exemple de ORMOSILS
Des matériaux pour lentilles cornéennes

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné la chimie du procédé sol-gel le plus classique, i.e. le procédé par lequel est produit un gel dont la structure de base est celle d'un oxyde. Cette description ne donne pas une idée exacte des axes de recherche explorés par le FRAUNHOFER puisque, comme nous l'avons déjà souligné, leur originalité réside dans une remise en question de la nature même des structures qui peuvent être exploitables technologiquement.

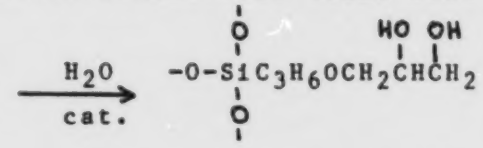
Pour montrer cette originalité, nous allons brièvement résumer les idées de base qui ont conduit ce groupe à mettre au point un nouveau matériau pour lentilles de contact. Mais rappelons d'abord les qualités que doit posséder un tel matériau. Ce sont:

. la transparence optique;
. la perméabilité à l'oxygène;
. la mouillabilité par le fluide lacrymal;
. l'inertie chimique envers le fluide lacrymal;
. de bonnes propriétés mécaniques;
. une bonne machinabilité.

Les principales étapes de la démarche du FRAUNHOFER furent les suivantes:

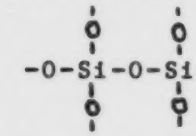
1. A cause de leur squelette formé d'éléments - $OSi(CH_3)_2$ - les silicones présentent une bonne perméabilité à l'oxygène. Par contre, ils sont hydrophobes et ne peuvent donc être utilisés tels quels.

2. Pour pouvoir utiliser les silicones il faut donc y introduire des groupes hydrophiles. Mais il ne faut pas que ces groupes soient éliminés par une réaction de condensation (comme celle que nous avons déjà examinée: $2(\equiv Si\text{-}OH) \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O$). Il faut donc utiliser des composés dans lesquels ces groupes sont "latents" et "protégés". Parmi ces composés on retrouve l'epoxysilane $(CH_3O)_3 SiC_3H_6OCH_2\overline{CHCH_2O}$ dont l'hydrolyse provoque l'ouverture du groupe époxy et la formation du groupement glycol par une réaction schématisée comme suit:



Malheureusement, le matériau ainsi obtenu n'est pas exploitable car il se désagrère.

3. Pour améliorer les propriétés mécaniques, il faut accroître le degré de polymérisation et donc faire réagir un alcoolate comme $Si(OR)_4$ avec l'époxysilane pour former, par condensation, une structure du type:



Ce matériau est meilleur que le précédent mais il est encore très sensible à la fissuration.

4. Pour fabriquer une structure plus résistante, il faut augmenter le degré de condensation en phase liquide et ainsi produire un gel ayant une meilleure résistance mécanique. Pour atteindre cet objectif on peut employer un catalyseur

CRIQ

tel que $Ti(OR)_4$. Mais l'alcoolate de titane s'hydrolyse plus vite que l'alcoolate de silicium. Si l'on veut créer une structure qui renferme à la fois titane, silicium, et oxygène, il faut effectuer la condensation avant l'hydrolyse. Pour ce faire, les chercheurs du FRAUNHOFER ont développé une technique de "chemically controlled condensation" (CCC) qui n'est en fait qu'une hydrolyse partielle. L'eau nécessaire à cette opération peut être générée in situ ou être ajoutée avec un gel de silice (qui est ensuite éliminé par filtrage). Le matériau obtenu est meilleur que les précédents mais il manque encore de flexibilité et a une résistance à la flexion trop faible.

5. Pour réduire ces inconvénients, il faut incorporer des chaînes linéaires au sein de la structure. Historiquement les premières lentilles thermoplastiques ont été fabriquées en polyméthyl méthacrylate (PMMA). Ce polymère semble donc tout indiqué pour produire la structure désirée. En fait, les chercheurs du FRAUNHOFER ont choisi, plutôt que le PMMA une combinaison de méthylméthacrylate $R'OOCCH_3CH_2$ et de méthacryloxysilane $(CH_3O)_3SiC_3H_6OOCCCH_3CH_2$.

6. La structure résultante présente donc une remarquable combinaison de groupements organiques et inorganiques dont le schéma IV donne une vue générale.

CRIQ

3.3. Improvement of mechanical properties

Linear crosslinked polymers are mainly represented by silicone rubbers. They are well known for their good flexibilities. But with the exception of their extreme hydrophobicity, silicone rubbers show only poor mechanical properties. Therefore linear crosslinking elements had to comply with two requirements: first, they had to provide better mechanical properties than silicates or silicones, and second, they had to be crosslinked with the siliceous network by covalent bonding. Comparing the mechanical properties of known contact lens materials, it was found that polymethacrylates had much better tensile strengths than silicone rubber (e.g. polymethyl methacrylate (PMMA): 47–75 MN m^{-2}; silicone rubber: ≈ 10 MN m^{-2}) [7]. Moreover, there was a good possibility to crosslink methacrylates (as they are also used to improve the properties of silicones, by the way [12]) with the siliceous network, since a polymerizable and condensable component like the methacryloxysilane $(CH_3O)_3SiC_3H_6OOC$ $C(CH_3)=CH_2$ was available. In principle, this component is able to act as a hook between the siliceous network and the methacrylate, respectively polymethacrylate as shown in fig. 6.

Thus, methacrylates were used as linear crosslinking elements. Methyl methacrylate (MMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were selected, since their polymers show some improved properties as contact lens materials: with PMMA no deposition of components of the lachrymal fluid is observed, and PHEMA is quite hydrophilic [7].

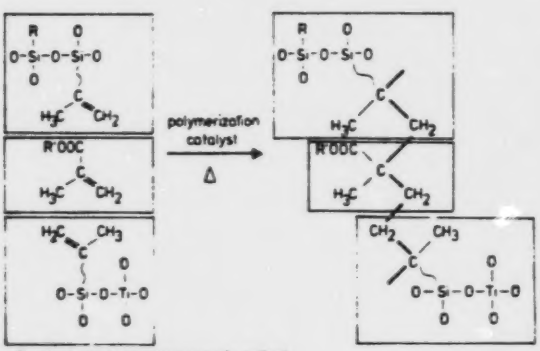


Fig. 6. Principle of crosslinking of the siliceous network using polymethacrylates.

CRIQ

3.3. Improvement of mechanical properties

Linear crosslinked polymers are mainly represented by silicone rubbers. They are well known for their good flexibilities. But with the exception of their extreme hydrophobicity, silicone rubbers show only poor mechanical properties. Therefore linear crosslinking elements had to comply with two requirements: first, they had to provide better mechanical properties than silicates or silicones, and second, they had to be crosslinked with the siliceous network by covalent bonding. Comparing the mechanical properties of known contact lens materials, it was found that polymethacrylates had much better tensile strengths than silicone rubber (e.g. polymethyl methacrylate (PMMA): 47–75 MN m^{-2}; silicone rubber: ≈ 10 MN m^{-2}) [7]. Moreover, there was a good possibility to crosslink methacrylates (as they are also used to improve the properties of silicones, by the way [12]) with the siliceous network, since a polymerizable and condensable component like the methacryloxysilane $(CH_3O)_3SiC_3H_6OOC C(CH_3)=CH_2$ was available. In principle, this component is able to act as a hook between the siliceous network and the methacrylate, respectively polymethacrylate as shown in fig. 6.

Thus, methacrylates were used as linear crosslinking elements. Methyl methacrylate (MMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were selected, since their polymers show some improved properties as contact lens materials: with PMMA no deposition of components of the lachrymal fluid is observed, and PHEMA is quite hydrophilic [7].

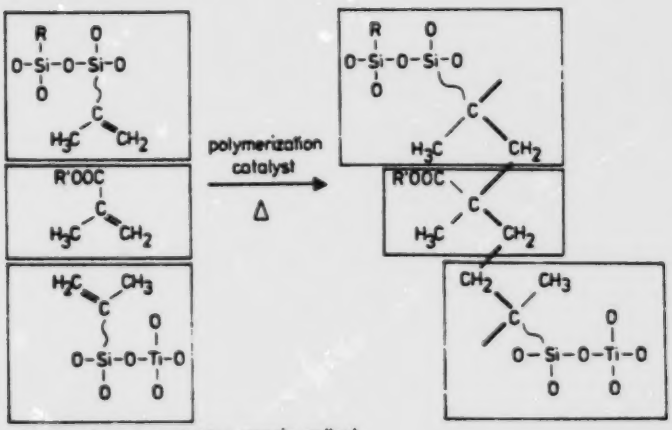


Fig. 6. Principle of crosslinking of the siliceous network using polymethacrylates.

CRIQ

1. L'Université de Würzburg est également très dynamique et a organisé, en 1985, le "FIRST INTERNATIONAL ON AEROGELS" (Ed.: J. Fricke).

2. L'emploi du terme sol-gel constituerait donc une métalepse.

3. Cette idée des ORMOSILS n'est peut-être pas vraiment née au FRAUNHOFER. Dans une publication de 1982, la compagnie SCHOTT mentionnait brièvement un travail effectué en 1965 et dans lequel des "inorganic-organic plastics" avaient été inventés pour traiter la surface de fibres optiques. Néanmoins, la publication originale de ce travail (1973) n'indiquait pas que la compagnie SCHOTT croyait avoir découvert une nouvelle CLASSE de MATERIAUX. Nous croyons que ce mérite revient aux chercheurs du FRAUNHOFER. Soulignons que H. DISLICH (de la Cie SCHOTT) parle des travaux du FRAUNHOFER comme ayant généré "a decisive concept, one of the most interesting in the whole area of sol-gels".

4. Nous verrons plus loin que le groupe de l'Université de Montpellier utilise une réaction semblable (dans le sens ← pour déshydrater les sels.

CRIQ

ETATS-UNIS - Owens-Illinois inc., (Toledo)
Westinghouse Electric. Corp., (Pittsburgh)

Dans ces deux compagnies, la recherche sur le procédé sol-gel a été largement dominée par les réalisations de B.E. YOLDAS, qui a travaillé pour OWENS-ILLINOIS de 1966 à 1974, et pour WESTINGHOUSE de 1974 à 1985, avant de se joindre à PPG. B.E. YOLDAS a effectué une vingtaine de publications et a acquis une très grande notoriété en jouant un rôle de premier plan dans la mise au point et le développement du procédé sol-gel.

Nous n'examinons ici que deux contributions majeures de B.E. YOLDAS. La première a permis de résoudre le problème que posait la production de matériaux homogènes contenant plusieurs oxydes, alors que la seconde a posé les bases de la production d'alumine.

1. <u>La technique de l'hydrolyse partielle</u>
   <u>Une voie royale vers l'homogénéité</u>

Ce concept d'hydrolyse partielle semble avoir été découvert en 1969 par L. LEVENE et I.M. THOMAS de OWENS ILLINOIS, mais n'a été structuré et largement diffusé que par B.E. YOLDAS en 1977 (dans une publication très souvert citée et dans laquelle il ne mentionne pas les travaux de L.L. et I.M.T.).

En analysant certains travaux qui ont été effectués avant la parution de l'article de B.E.Y. (ou après, mais sans que les groupes concernés en aient eu connaissance), on peut comprendre toute l'originalité de cette technique d'hydrolyse partielle. Considérons par exemple les recherches du groupe de l'université de Montpellier. Dans sa publication de 1976, ce groupe

relate la préparation de verres SiO_2-La_2O_3 de la façon suivante. A une solution d'alcool, de nitrate de lanthane, et d'alcoolate de silicium, on ajoute "a requisite amount of water" dont on dit que: "the ratio of water (by weight) added and water required for complete hydrolysis of alkoxy compound is in the range 0.7 and 0.9". On peut penser qu'il s'agit là d'une hydrolyse partielle; et c'en est effectivement une! Mais le véritable but de cette opération demeure mystérieux. Dans deux autres publications effectuées par ce même gorupe sur le même système, en 1976 et 1979, on retrouve encore des expressions pour le moins imprécises. Dans la première il est dit que l'hydrolyse est effectuée avec une quantité d'eau que l'on qualifie de "insufficient" alors que, dans la seconde, on utilise l'objectif "limited" avec toutefois, et quelques pages plus loin, une ébauche d'explication: "in the present case, the polymerization occured in a nearly neutral condition and in insufficient water - Under such conditions the polymerization proceeds slowly and a dense, high-molecular weight network structure with low concentration of hydroxyl groups develops". Il semble donc que, pour ce groupe et à cette époque, l'hydrolyse partielle avait pour seul but de retarder la transformation sol-gel. On retrouve d'ailleurs cette idée dans une publication que ce groupe a effectué en 1982 sur la synthèse des verres Na_2O-SiO_2 et où il est bien dit que: "it is sometimes impossible to add the stoechiometric quantity of water for the hydrolysis of TMS; the presence of OH^- ions... provokes a rapid gelation, which cannot be controlled", (soulignons que, contrairement aux trois précédentes, cette publication fait explicitement référence à l'article de B.E. YOLDAS).

Pour avoir la preuve que cette interprétation est correcte, il faut considérer les deux publications que ce groupe a effectuées en 1980-81 sur la synthèse des verres SiO_2-TiO_2. Dans ce cas, la méthode utilisée est décrite de la façon suivante. Dans une solution d'alcoolates de Ti et Si, "the addition of stoechiometric quantity of water produces the reactions:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \quad Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$$
$$Ti(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \quad Ti(OH)_4 + 4C_2H_5OH$$

and the condensation of the products of the hydrolysis leads to the formation of a coprecipitated mixed gel". Même si des études spectroscopiques ont démontré l'existence de liaisons Si-O-Ti, l'utilisation de l'expression "coprecipitated mixed gel" laisse penser que ce groupe n'avait pas la ferme conviction d'avoir obtenu un gel très homogène à l'échelle atomique. En effet, il est bien connu que tous les alcoolates ne s'hydrolysent pas à la même vitesse. C'est ainsi que dans leur brevet déposé en 1969, L. LEVENE et I.M. THOMAS précisaient que dans le cas qui nous intéresse: "as titanium alkoxides hydrolyze very much faster than the silicon alkoxides, it is apparent that generally the initial precipitate formed in the reaction is substantially pure hydrated titanium oxide. Thereafter, the silicon alkoxide hydrolyzes and a relatively nonhomogeneous mixture is formed". Avant de terminer ce paragraphe précisons que le groupe de l'université de Montpellier a sensiblement durci sa position[1] après avoir pris connaissance de l'article de B.E. YOLDAS. C'est ainsi qu'en 1981 ils suggéraient que l'hydrolyse complète pouvait conduire à un "gel mixte" en faisant observer qu'il importe simplement de "s'assurer que la réaction entre les composés organométalliques s'est effectuée avec formation de liaisons mixtes".

CRIQ

Un autre groupe qui a mené plusieurs projets sans utiliser la technique d'hydrolyse partielle est celui de l'université de PADOVA. Ce groupe supposait alors (1978) qu'en mélangeant plusieurs alcoolates dans un alcool, et en chauffant un peu: "a complete or partial scrambling of the RO^- groups occurs" conduisant à la "formation of oligomers probably having high molecular weights". Nous retrouvons ici une hypothèse à laquelle nous avons déjà consacré quelques lignes (à propos des travaux de FRAUHNOFER) et selon laquelle deux groupes OR peuvent réagir ensemble pour former un assemblage métal-oxygène-métal, tout en générant un éther (ROR). Même si une telle réaction n'est pas totalement exclue, il semble bien qu'elle ne prenne pas l'importance que plusieurs groupes lui ont prêtée.

Pour éviter ces problèmes, B. YOLDAS suggère de former un composé mixte, qui combine les éléments métalliques des deux alcoolates. L'hydrolyse subséquente de ce composé entraîne la formation d'un gel dans lequel les cations métalliques sont dispersés au hasard, et sur une échelle atomique. Pour fabriquer ce composé mixte, il suffit de remplacer quelques groupes OR de l'un des alcoolates par des groupes OH, puis de faire réagir ces groupes OH avec les groupes OR de l'autre alcoolate. Nous reproduisons ci-dessous les deux réactions principales dans le cas des alcoolates de titane et de silicium. Tout d'abord l'hydrolyse partielle crée les groupes OH:

$$Si(OR)_4 + H_2O \longrightarrow RO-\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{OR}{|}}{Si}}-OH + R(OH)$$

Ensuite la réaction du groupe silanol avec l'alcoolate se produit quand on ajoute le deuxième alcoolate[2]:

$$RO-Si-OH + RO-Ti-OR \rightarrow RO-\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{OR}{|}}{Si}}-O-Ti-\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{OR}{|}}{OR}} + R(OH)$$

CRIQ

On obtient ainsi un alcoolate mixte qui peut continuer à polymériser (en réagissant avec d'autres groupes silanols) mais qui peut aussi être directement utilisé pour former des composés SiO_2-TiO_2 dont l'homogénéité sera presque parfaite[3].

2. La production d'alumine monolithique et transparente

De nombreux travaux ont été publiés sur les gels d'alumine avant ceux de B.E. YOLDAS, mais il fut sans doute un des premiers (sinon le premier) à étudier les sols et les gels d'alumine en relation avec le production de pièces monolitiques et transparentes. Nous donnerons ci-dessous les grandes lignes de la procédure expérimentale utilisée par B.E.Y.; (ce résumé pourra d'ailleurs servir de base de comparaison pour notre travail sur les sols d'alumine).

A. Première étape: préparation d'un sol

L'expérience a démontré qu'il est impossible d'obtenir un sol stable si l'hydrolyse provoque la formation de $Al(OH)_3$. Il faut donc former AlOOH (boehmite). On atteint cet objectif en hydrolysant, soit $Al(OC_4H_9)_3$, soit $Al(OC_3H_7)_3$, avec de l'eau chaude (75°C)[4] et en agitant violemment la solution pendant environ 20 mn.

B. Deuxième étape: stabilisation du sol (peptisation)

Pour stabiliser le sol, il faut ajouter un acide qui satisfasse les deux conditions suivantes: ne pas former de complexe avec les ions aluminium, et être assez fort pour agir à faible

CRIQ

concentration. Soulignons que pendant la peptisation, il faut garder le sol à une température supérieure à 80°C.

C._ Troisième étape:_ Gélification

En général il suffit, pour obtenir un gel à partir d'un sol, de laisser évaporer une certaine quantité de solvant, mais deux façons plus élégantes d'obtenir le même résultat consistent à ajouter un électrolyte au sol déjà stabilisé, ou à le laisser veillir. La principale contribution de B.E.Y. en ce domaine a été de démontrer que pour obtenir un monolithe transparent il était préférable de minimiser le volume du gel.

D._ Quatrième étape:_ séchage et_pyrolyse

Le séchage se fait en deux stades. Tout d'abord, l'évacuation de solvant amène le rétrécissement du gel. Puis, à partir d'un certain point le gel ne rétrécit plus, et toute évaporation ultérieure provoque la formation de pores très fins (qui rendent le gel opaque). La pyrolyse est effectuée à 500°C ou à de plus hautes températures, selon la densité finale que l'on veut obtenir.

CRIQ

1. Cette attitude n'a toutefois pas été appliquée aux travaux subséquents, et ce laboratoire utilise maintenant la technique d'hydrolyse partielle.

2. Le fait que les alcoolates de Ti s'hydrolysent plus vite que les alcoolates de Si favorise la réaction Si-OH + RO-Ti au détriment de la réaction indésirable Si-OH + RO-Si.

3. Le groupe du Tokyo Institute of Technology (dirigé par M. YAMANE) a préféré ajuster les vitesses d'hydrolyse des composés de Ti et Si. Leur choix s'est porté sur le teramyloxyde de Ti, $Ti(OC_3H_{11})_4$ et le méthoxyde de Si, $Si(OCH_3)_4$. Ils obtiennent ainsi un produit final légèrement plus homogène que celui produit par la technique de B.E. YOLDAS, (19).

4. On obtient le même résultat si le sol est fabriqué avec de l'eau froide mais chauffé à 80°C immédiatement après l'hydrolyse.

ETATS-UNIS - BATTELLE, Columbus lab., (Ohio)
- CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
Jet Prop. Lab., (California)

Nous avons réuni ces deux institutions dans un seul chapitre parce que c'est le même chercheur, S.P. MUKHERJEE, qui en ces deux endroits semble avoir été responsable des recherches sur le procédé sol-gel[1]. La carrière de S.P. MUKHERJEE, est relativement intéressante parce qu'elle témoigne des relations qui existent entre les recherches poursuivies en Europe et aux Etats-Unis. En effet, après avoir effectué en Angleterre, des études portant sur la formation des couches minces, S.P. MUKHERJEE s'est joint à l'équipe de J. Zarzycki et a commencé à travailler sur le procédé sol-gel. Il a ensuite quitté l'Europe pour les U.S.A. où, après avoir passé quelques années à Battelle, puis au Jet Propulsion Lab., il vient de se joindre à IBM[2].

La plupart des travaux de S.P. MUKHERJEE ont porté sur la synthèse des verres et plus particulièrement sur le système SiO_2-Na_2O-B_2O_3. Ces verres ont été utilisés, soit pour fabriquer des couches minces, soit pour produire des pièces monolithiques. L'originalité de S.P.M. réside dans son exploration systématique de plusieurs techniques de synthèse, exploration dont nous allons maintenant examiner les principes directeurs et les axes de développement.

1. Sol-gel et synthèse - Ad augusta per angusta?

Quand on veut produire, en utilisant le procédé sol-gel, un matériau qui renferme plusieurs éléments métalliques (généralement associés à l'oxygène), il est possible d'utiliser un assez

large éventail de techniques puisque l'on peut faire varier la nature, la concentration, et l'ordre d'addition des matières premières (qui renferment les éléments métalliques), des solvants, de l'eau, et des catalyseurs; en plus de pouvoir agir sur la durée et la température des réactions.

Quand on désire fabriquer un verre (ou tout autre produit ne comprenant qu'une seule phase), l'objectif de l'opération de synthèse est l'élaboration d'un gel très homogène, dans lequel les divers éléments métalliques seront aussi finement dispersés que dans un copolymère alterné. (A l'inverse, si l'on veut produire un vitrocérame, il sera utile de produire un copolymère en blocs ou greffé). La réalisation de cet objectif peut rencontrer trois obstacles:

. la possibilité qu'il existe une lacune de miscibilité dans le système liquide solvants-alcoolates-eau-catalyseurs. Si le mélange effectué se situe dans une telle lacune, on observe alors une séparation "gel-in-gel" (S.P.M.) qui donne lieu à des structures morphologiques relativement fines (supérieures à 10 microns) et qui peut rendre le produit inutilisable (tout particulièrement pour la fabrication de couches minces). Ce problème est d'autant plus insidieux que les diagrammes de phases impliqués sont rarement disponibles et que de plus, la stabilité de l'émulsion peut masquer la présence du phénomène;

. les alcoolates (et d'autres composés) ne réagissent pas tous de la même façon, ni à la même vitesse, lorsqu'ils sont placés en présence d'eau. Dans un système complexe, laissé à lui-même, et dans lequel, on a introduit la quantité d'eau

CRIQ

nécessaire à l'hydrolyse des alcoolates, il se produira des phénomènes d'hydrolyse et de précipitation préférentielle. Pour éviter l'apparition de ces phénomènes, il faudrait idéalement être capable de créer le réseau tridimensionnel (ou tout au moins, des chaînes d'un copolymère alterné) avant de commencer l'hydrolyse. Or, nous avons déjà vu (dans le chapître sur le groupe du FRAUNHOFER) que, à température ambiante, les groupes alcoolate OR n'ont pas tendance à condenser. Il faudra donc introduire, au sein de la structure, un certain nombre de groupes OH pour effectuer des condensations du type: $OR+OH \rightarrow -O- + ROH$;

. certains ions n'ont pas tendance à s'incorporer à un réseau tridimensionnel (ce sont les classiques "modificateurs de réseau" de la théorie des verres) et devront donc être liés, par des liaisons électrostatiques, à des groupes ancrés dans le réseau. Si de telles liaisons ne peuvent être établies (ou conservées pendant le traitement du gel), la tendance à la ségrégation sera très forte.

Le tableau de la page suivante résume les cinq principales techniques de synthèse qui ont été mises au point par S.P. MUKHERJEE pour élaborer des verres du système SiO_2-Na_2O-B_2O_3. On remarquera tout particulièrement:

. la variété des matières premières qui peuvent être utilisées: alcoolates, acides, nitrates, acétates;

. le recours constant à la dilution dans un solvant qui est, la plupart du temps, un alcool;

- le recours constant à l'hydrolyse partielle du principal alcoolate ($Si(OR)_4$). Cette technique vise à introduire des groupements OH qui vont provoquer des réactions de polymérisation et, par conséquent, l'intégration de plusieurs oxydes au sein d'une même structure;

- la mise en solution de tous les formateurs de réseau (SiO_2, B_2O_3) avant l'introduction des modificateurs de réseau (Na_2O);

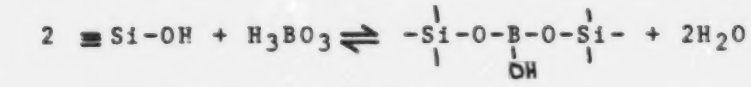
- l'utilisation limitée d'un solvant particulier: l'acétylacétone, (utilisation à laquelle nous consacrerons le prochain chapître).

A la vue de toutes ces procédures, on peut se demander s'il en est une qui soit meilleure que les autres, mais cette interrogation amène automatiquement la question: "meilleure pour quoi?". Les travaux de S.P.M. ont démontré que les solutions, les alcogels et les xérogels[3] produits selon ces diverses méthodes n'ont, ni les mêmes propriétés, ni les mêmes structures. Cette variété, qui laisse penser que tout est toujours bon à quelque chose, n'a pas incité S.P.M. à recommander l'emploi d'une seule de ces procédures. Nous croyons donc que la conclusion la plus raisonnable que l'on puisse tirer de toutes ces recherches est que les corrélations entre, d'une part, les paramètres du procédé et, d'autre part, les caractéristiques des produits obtenus (produits finaux ou produits intermédiaires) ne sont pas encore suffisamment connues pour que l'on puisse choisir une procédure donnée en fonction du type de produit que l'on désire. Il y a sans doute là un axe de recherche qui pourrait se révéler très fructueux.

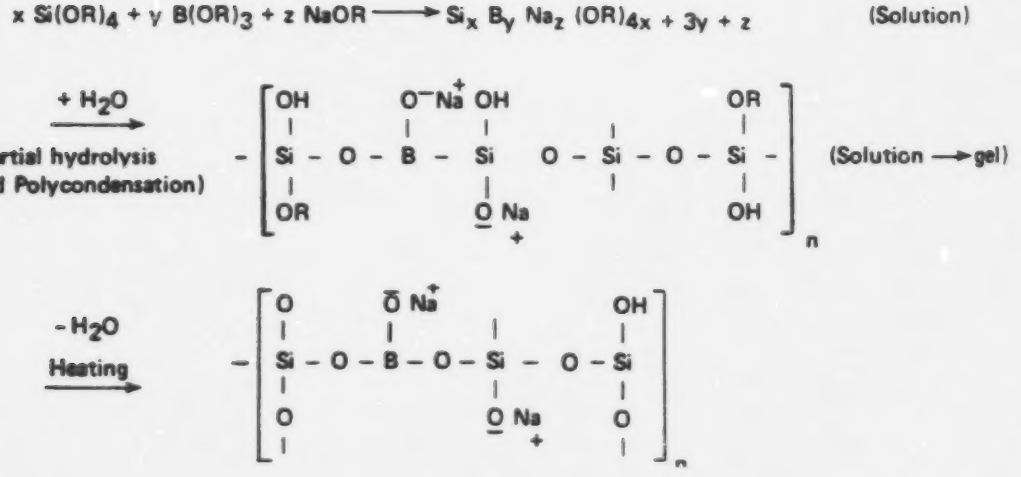
CRIQ

En guise de conclusion, nous reproduisons ci-dessous les principales réactions suggérées par S.P.M. pour expliquer la formation d'un réseau tridimensionnel au sein duquel les éléments métalliques sont très bien dispersés.

1. Intégration du bore dans le réseau:



2. Intégration du sodium:



TECHNIQUES DE SYNTHESE DES VERRES SiO_2-B_2O_3-Na_2O

$Si(OCH_3)_4$ + C_2H_5OH vol. 1:1 mélanger à 40°C	$Si(OCH_3)_4$ + C_2H_5OH vol. 1:2 mélanger à T ambiante chauffer à 40°C	$Si(OC_2H_5)_4$ + C_2H_5OH vol. 1:3 mélanger à 40°C	$Si(OC_2H_5)_4$ + C_2H_5OH vol. 1:3 mélanger à 40°C	$Si(OC_2H_5)_4$ + C_2H_5OH vol. 1:3 mélanger à 40°C
Hydrolyse partielle + H_2O (+HCl, 1N) pH= 4	+ H_2O (+ HCl, 1N) H_2O: 0,33 mol./mol. $Si(OCH_3)_4$ + 5-7 vol.% acétylacétone pH = 4-5	+ H_2O: 0,1-0,3 mol./mol. TEOS + HCl: 0,0002 - 0,0004 mol./mol. TEOS	+ H_2O: 0,5 mol./mol. TEOS + HCl: 0,0004 - 0,0006 mol./mol. TEOS pH = 3-4	H_2O: 1 mol./mol. TEOS + acide: 0,02 mol./mol. TEOS pH = 0,2
+(H_3BO_3 ou $BOCH_3$ + CH_3OH)**	+(H_3BO_3 + CH_3OH) pH = 4	+ (H_3BO_3 + CH_3OH) à 40°C pH = 4-6	+ (H_3BO_3 + CH_3OH) à 40°C	+ H_3BO_3
+($NaOCH_3$ + CH_3OH)	+($NaOCH_3$ + CH_3OH)	+ ($NaOCH_3$ + CH_3OH) pH = 9-10	+ ($NaNO_3$ + H_2O) eau totale: 20 mol./mol. TEOS pH = 3,5	+ (acétate de Na + H_2O + acide acétique) eau totale: 3,6 mol./mol. TEOS pH = 4-6

* rappelons que le groupe de J. Zarzycki a longtemps préféré introduire la silice sous la forme d'un hydrosol, et non sous la forme d'un alcoolate.

** pour la synthèse des verres SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3-BaO,
S.P.M. a toujours utilisé l'alcoolate de bore $BOCH_3$.

2. Les additifs - Les secrets des recettes

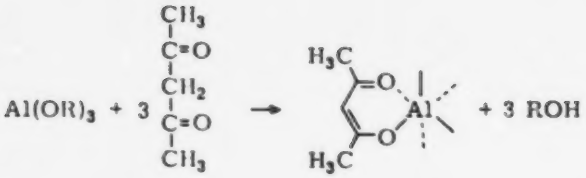
a) L'acétylacétone

Comme nous venons de le voir, S.P. MUKHERJEE a ajouté, dans un de ses mélanges, une faible proportion d'acétylacétone, mais sans donner aucune indication sur les effets possibles de ce composé. Bien que l'on puisse penser qu'il cherche ainsi à protéger un certain savoir-faire, nous croyons plutôt qu'il n'a utilisé cet additif que pour capitaliser sur l'expérience acquise par la compagnie SCHOTT. En effet, dans une publication de 1971, H. DISLICH mentionne à deux reprises l'acétylacétone (mais ici encore, sans aucune explication)[4]. La première mention se trouve dans une figure que nous reproduisons[5] plus loin (Figure I) et (Figure II) dans une recette de verre du type borosilicate.

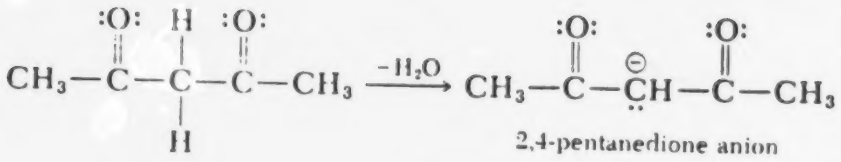
Comme en témoigne la figure tracée par H. DISLICH, l'acétylacétone est un liquide dont la fonction de chélation est connue depuis longtemps (voir par exemple, l'ouvrage de DWYER et MELLOR (1.10, pp.100-106)). Reste à savoir l'importance que peut acquérir la formation de chélates au sein de la solution.

Une réponse à cette question vient d'être récemment fournie par les travaux de J.C. DEBSIKDAR (qui est maintenant à BATTELLE, le principal chercheur oeuvrant sur le procédé sol-gel). Celui-ci a découvert que l'utilisation d'acétylacétone permet de produire des gels monolithiques de ZrO_2. L'explication qui fournit J.C.D. est la suivante: l'alcoolate de zirconium ($Zr(OC_3H_7)_4$) s'hydrolyse très facilement et très vite.

CRIQ

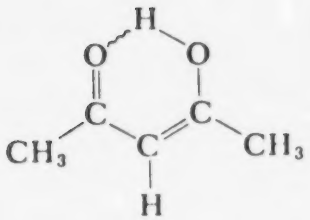


Examples of crosslinking by metaloxane formation.



2,4-pentanedione anion

CRIQ



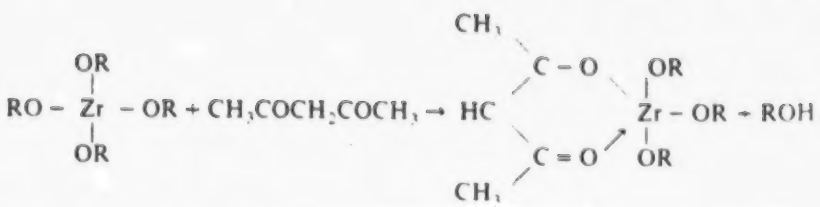
intramolecular hydrogen bonding in enol of acetylacetone (2,4-pentanedione)

Il est donc possible que les quatre groupes OR d'une molécule d'alcoolate réagissent avec l'eau pour former l'hydroxyde $Zr(OH)_4$ avant même que débutent les réactions de condensation (OR + OH ou OH + OH) qui doivent provoquer la création d'un réseau tridimensionnel. L'acétylacétone réagit avec l'isopropoxyde de Zr pour former le chélate (Figure IV).

L'apparition de ce chélate diminue la réactivité de l'alcoolate envers l'eau et favorise donc la création d'un gel.

Un problème connexe, mais dont le lien avec le sujet précédent demeure encore - et pour nous - assez vague est celui de l'utilisation des 2,4-pentanedionates. Ces composés, dans lesquels l'anion acétylacétone chélate le cation métallique, ont été très utilisés par les groupes des universités de TRIESTE et de PADOVA[6]. Ces chercheurs ont surtout utilisé le 2,4-pentanedionate de cérium, $Ce(C_5H_7O_2)_3$, pour doper de la zircone (produite à partir de l'alcoolate de Zr). Soulignons que, plus récemment, on retrouve l'utilisation du 2,4-pentanedionate de lanthane, $La(C_5H_7O_2)_3$, dans une publication de l'Université de l'Illinois portant sur la synthèse des supraconducteurs La-Ba-Cu-O (LW).

En plus des acétylacétonates, il est possible d'utiliser toute une variété d'acétylacétates et, dans une publication dont nous citons ci-dessous un long passage, P.E.D. MORGAN (Rockwell Int. Sci. Center) semble indiquer que leur usage permet de mettre au point de nouveaux matériaux (cet axe de recherche semble d'ailleurs assez proche de celui du FRAUNHOFER, que nous avons déjà examiné).


OR
RO – Zr – OR + CH3COCH2COCH3 →
OR
CH3
C – O
HC
C = O
CH3
OR
Zr – OR + ROH
OR

Un passage de:

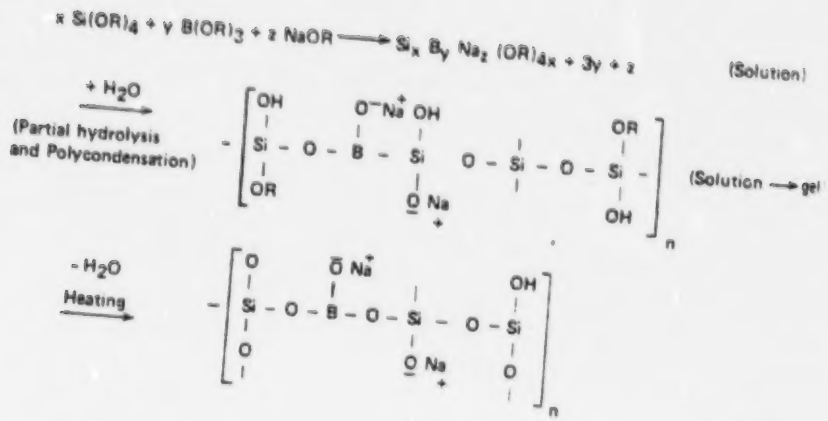
" *Innovative chemical/ceramic directions* "

Earlier work used only commercially available simple alkoxides such as $Al(O\text{-}sBu)_3$. Another simple class of "alkoxides" are the acetylacetonates (acac) which have much greater stability due to the chelating nature of the acac grouping. Indeed, heating $Al\text{-}(C_6H_9O_3)_3$, aluminum triethylacetoacetic ester, under reflux up to ~ 300°C produced only minor amounts of acetone as a pyrolysis product with very little degradation of the $Al(acac)_3$, although the product was reddish in color. However, when $Al(acac)(OC_3H_7)_2$ was heated under reflux from 200-300°C, all the propyl groups could be thermolyzed off as propanol and propene, leaving a thick oil at 300°C which cools to a transparent orange/red glass at room temperature. This analyzes as $AlO_{1.16}(C_6H_9O_3)_{0.6}$s containing 32 w/o of Al_2O_3; the color probably indicates an interesting slight change in the chelating acac group to a more aromatic nature. This is the first report of oxy-acac polymers.

P.E.D. MORGAN

Mat. Res. Soc. Symp., 73, 751 , (1986)

CRIQ


x Si(OR)4 + y B(OR)3 + z NaOR ⟶ Six By Naz (OR)4x + 3y + z
(Solution)
+ H2O
(Partial hydrolysis and Polycondensation)
(Solution ⟶ gel)
- H2O
Heating

CRIQ

b) L'acide acétique

Dans un de ses mélanges S.P.M. a ajouté une certaine quantité d'acide acétique, mais sans exposer les raisons de cette addition. Si nous nous reportons à son travail sur l'élaboration de revêtements SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-BaO-Na_2O, nous retrouvons ici également un ajout d'acide acétique, mais avec la précision que celui-ci est effectué "to maintain solution stability at pH = 4.5%". Le moins que l'on puisse dire, c'est que cette explication est loin d'être satisfaisante car, s'il s'agissait seulement d'ajuster le pH, S.P.M. aurait pu utiliser un acide plus "classique" comme HCl ou HNO_3.

Dans une publication récente (1.12), un groupe de l'Université Paris VI, (groupe dont le chercheur principal semble être J. LIVAGE), a peut-être fourni la solution de ce problème. Pour fabriquer des gels monolithiques de TiO_2, ce groupe a utilisé comme solution-mère, un mélange d'alcoolate de titane et d'acide acétique. Selon les explications fournies par ces chercheurs, l'effet de l'acide acétique serait le suivant: tout d'abord, cet acide réagirait avec l'alcool pour former un ester et de l'eau par la réaction[7].

$$\underset{\text{acide acétique}}{CH_3COOH} + \underset{\text{n-butyl alcool}}{CH_3(CH_2)_3OH} \rightleftharpoons \underset{\text{acétate}}{CH_3(CH_2)_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} + \underset{\text{eau}}{H_2O}$$

Ensuite, le groupe acétate (CH_3COO) agirait comme ligand et viendrait déplacer le groupe alcoolate (C_4H_9O) selon la réaction:

$$Ti(OC_4H_9)_4 + CH_3(CH_2)_3OOCH_3 \rightleftharpoons Ti(OC_4H_9)_3(CH_3COO) + CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$$

(Plus prudent que nous, le groupe donne au précurseur la formule générale $Ti(OC_4H_9)_x(CH_3COO)_y$ tout en faisant observer que, sous certaines conditions, un composé stoechiométrique a pu être obtenu).

La formation de ce précurseur favoriserait, ici également, les réactions de condensation au détriment de l'hydrolyse et favoriserait donc la création du réseau tridimensionnel nécessaire à un gel ayant une bonne résistance mécanique.

1. Mentionnons également, au Jet Prop. Lab., les travaux de M.C. WEINBERG, qui semblent avoir été menés indépendamment de ceux de S.P. MUKHERJEE. A BATTELLE, J.C. DEBSIKBAR a pris la relève.

2. En tout et pour tout, S.P. MUKHERJEE a effectué une vingtaine de publications sur le procédé sol-gel dont une douzaine pendant son séjour à BATTELLE et sept environ au Jet. Prop. Lab.

3. On utilise les termes: hydrogel, alcogel, xerogel, et aérogels dans le contexte suivant. Si un gel est produit par une réaction simple alcoolate + eau on le qualifie d'hydrogel. Si la réaction a été accomplie avec un mélange alcool + eau, on utilise le terme alcogel. Après séchage, les gels sont qualifiés de xérogels (du grec "xéros": sec), mais si le solvant a été éliminé par évacuation hypercritique, le produit obtenu est appelé aérogel (à cause de sa très grande porosité).

4. Précisons que S.P.M. a souvent inclus cette publication dans ses références mais sans la relier à l'usage de l'acétylacétone.

5. Cette réaction est mentionnée dans l'ouvrage de D.C. BRADLEY et al. (1.13, p. 209) et semble avoir été découverte en 1961.

6. Ce groupe a effectué beaucoup de recherches sur le procédé sol-gel et son directeur V. GOTTARDI a été l'éditeur du premier "international workshop on glasses and glass ceramics from gels" (Padova, 1981). Depuis le décès de V. GOTTARDI (Sept. 1985), le groupe semble être dirigé par M. GUGLIELMI.

7. Rappelons qu'une réaction semblable entre alcool et acide carboxylique: $ROH + RCOOH \xrightarrow{H+} RCOOR + H_2O$ a été utilisé par le groupe du FRAUNHOFER pour former de l'eau in situ et ainsi contrôler la condensation (technique CCC: "Chemically controlled condensation").

ETATS-UNIS - Université de l'Illinois (Urbana)
Université de Floride (Gainesville)

Depuis 1984, ces deux groupes semblent travailler en une étroite symbiose. Le groupe de Floride (dirigé par L.L. HENCH)[1] utilise la technique d'analyse développée par le groupe de l'Illinois (dirigé par J. JONAS)[1] qui, à son tour, s'inspire des travaux de l'autre groupe pour la préparation des mélanges. En tout et pour tout, ces deux groupes ont publié une quarantaine d'articles sur le procédé sol-gel[2].

Nous allons maintenant examiner avec un peu plus de détails ce que nous croyons être les contributions majeures de ces groupes. La première d'entre elles se situe sur le plan scientifique alors que la seconde est plus proche d'une innovation technologique.

1. La cinétique du procédé sol-gel - Une technique d'analyse

Quand on examine la littérature scientifique consacrée au procédé sol-gel, on est toujours surpris de constater que les mécanismes élémentaires du procédé (hydrolyse, condensation, gélification, séchage, etc.) sont relativement mal connus et que de nombreuses recherches ont davantage focalisé leurs efforts sur la production de résultats exploitables sur le plan technologique plutôt que sur l'acquisition de nouvelles connaissances. Cette situation a été déplorée par de nombreux chercheurs et c'est ainsi que, en 1985, J.P. BOILOT (Ecole Polytechnique, FRANCE) terminait une revue de la littérature existante par cette phrase: "les articles scientifiques nous offrent beaucoup d'exemples mais peu de principes". Toujours en 1985, mais de l'autre côté de l'Atlantique G.W. SCHERER

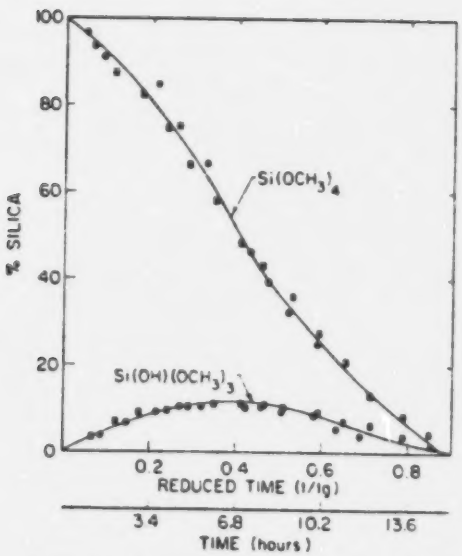
écrivait: "In spite of the high level of activity in these fields, the amount of basic chemical research being done is surprisingly small".

Or, cette même année, I. ARTAKI et al. (Université Illinois) montraient comment l'utilisation des techniques de résonnance magnétique nucléaire et de spectroscopie Raman pouvaient être utilisées pour identifier et doser les espèces moléculaires présentes, à chaque instant, dans une solution au sein de laquelle se déroulent des réactions d'hydrolyse et de condensation. Nous reproduisons à la figure I l'évolution de la concentration en alcoolate $Si(OCH_3)_4$ et en monomère $SiOH(OCH_3)_3$ lors de la transformation sol-gel.

De tels travaux n'ont pas seulement conduit à l'acquisition de connaissances sur la chimie du procédé sol-gel; ils ont aussi permis de comprendre les modifications qui doivent être apportées au procédé pour qu'il soit possible de produire les matériaux désirés. Nous allons maintenant consacrer quelques lignes à une modification cinétique dont nous considérerons, au premier chef, les agents.

2. Les additifs
Une modification de la cinétique et ses résultats

Vers 1983/84, le groupe de l'Université de Floride semble avoir eu l'idée d'analyser les effets causés par des additions de divers solvants dans une solution $Si(OCH_3)_4$ - méthanol. Les trois solvants choisis initialement étaient le formamide (NH_2CHO), le glycérol ($C_3H_8O_3$), et l'acide oxalique ($C_2O_4H_2$). A cette liste, le groupe de l'Université de



Comparison between concentrations of $Si(OCH_3)_4$ and $Si(OH)(OCH_3)_3$ in solution I, obtained by two techniques: (●) Raman, (■) NMR.

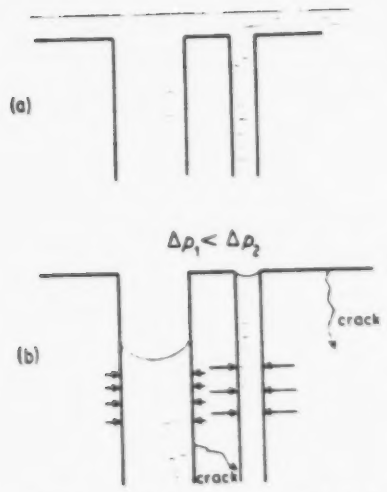
l'Illinois a ensuite ajouté le diméthyl formamide, le dioxane, et l'acétonitrile.

Dès les premières recherches, l'effet du formamide est apparu comme quasi-miraculeux car son emploi a permis d'obtenir très facilement des pièces monolithiques de grandes dimensions (entre 5 et 10 cm). L'effet de cet additif est le suivant.

En l'absence d'un catalyseur acide, le formamide ralentit la réaction d'hydrolyse. Le phénomène de germination devient donc de moindre importance que le mécanisme de condensation, et les particules formées dans le sol peuvent alors atteindre des tailles relativement importantes, tailles dont la distribution statistique demeure tout de même très étroite. Le gel résultant possède donc une structure très ouverte dans laquelle les pores sont relativement gros et uniformes (ainsi, l'ajout de 50% de formamide triple le volume total des pores et fait passer leur taille moyenne de 12 à 30 A°). Cette dernière caractéristique (l'uniformité de la taille des pores) est d'une très grande importance pour l'opération de séchage et avait déjà été mise en relief par l'équipe de l'Université de Montpellier en 1982[3]. Nous reproduisons ci-dessous un des schémas de leur publication qui montre (plus qu'il n'explique!) comment les contraintes générées lors du séchage peuvent provoquer l'apparition des fissures (Fig. II).

Pour expliquer l'effet du formaldéhyde, le groupe dirigé par L.L. HENCH suppose que, si tous les pores sont tous de la même taille, le front d'évaporation est linéaire, et les effets néfastes des forces de capillarité sont minimisés. Cette théorie est illustrée à la Fig. III.

CRIQ



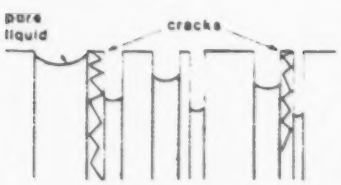
Formation of differential strains at the pores during drying: (a) before, and (b) after the onset of capillary forces.

DRYING (Minimize Drying Stress Due to

$$p_i = \frac{2\gamma\cos\theta}{d_i}$$ **by**

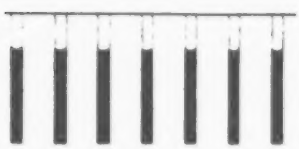
Minimizing Δd_i : $\Delta p_i = 0$ when $\Delta d_i = 0$)

(A) Without DCCA



large differential evaporation
large stresses, large σ distribution
→ CRACKING

(B) With DCCA



little differential evaporation
uniform σ
uniform stress distribution
→ NO CRACKS

A cause de l'influence qu'ils exercent sur l'opération de séchage, ces additifs sont identifiés par le sigle DCCA: Drying Control Chemical Additives. Bien que les recherches menées par ces deux groupes aient permis d'identifier quelques DCCAs il faudrait, pour en découvrir d'autres (ou pour atteindre la 2e génération), disposer d'un principe général qui permette au moins d'orienter le choix parmi une liste de solvants que les progrès de la chimie est maintenant rendue fort longue. Dans sa recherche de ce principe, le groupe de l'Université de Floride s'est orienté vers la compréhension des effets chimiques et réactionnels du formamide. Plus behavioriste, le groupe de l'Université de l'Illinois a cherché à établir une corrélation entre deux grandes classes d'effets: d'une part, les modifications macroscopiques que provoque l'addition d'un DCCA à un sol et, d'autre part, l'efficacité du DCCA en tant que promoteur de la monolithicité. En 1985, ce groupe a prouvé qu'il existe une corrélation très nette entre la vitesse d'hydrolyse et la viscosité de la solution (ce qui, d'un point de vue intuitif, semble correct puisqu'il existe une corrélation entre la viscosité et le coefficient de diffusion). On peut donc conclure que tous les additifs qui augmentent la viscosité d'un sol exerceront une influence bénéfique sur la production de pièces monolithiques.

Soulignons, en dernier lieu, qu'un additif n'est pas une panacée. L'emploi du formamide, par exemple, n'est pas exempt de problèmes. Il n'en demeure pas moins que les additifs occupent déjà une phase importante dans la technologie sol-gel, et que tout accroissement des connaissances de base sur la chimie de ce procédé consolidera cette position.

1. Précisons que, dans ces deux universités, il existe d'autres groupes qui travaillent également sur le procédé sol-gel.

2. Toutefois, il n'existe qu'une seule publication qui ait été cosignée par les deux groupes.

3. L'Université de Montpellier et l'Université de Floride semblent entretenir d'excellentes relations, qui ont été concrétisées dans plusieurs échanges.

REFERENCES - CHAPITRE I

Les références classées par institut de recherche sont présentées à la suite de la liste suivante:

1.1 G. SCHWEIR
Plasma spray powders for thermal barrier coating
p. 277, in: Advances in thermal spraying
Pergamon press, 1986

1.2 R.E. JAEGER, T.J. MILLER
Preparation of ceramic oxide powders by liquid drying
Ceram. Bull. 53, 855, (1974)

1.3 F.J. SCHNETTLER, F.R. MONFORTE, W.W. RHODES
A cryochemical method for preparing ceramic materials
Science of ceramics, 4, 79, (1968)

1.4 E. WANNEMACHER, H.J. DEL, G. TOMANDL
Preparation, characterization and electrical properties of chemically prepared $PZ_{056}T_{0,44}$
Science of Ceramics, 10, 739, (1980)

1.5 T. MIYASHITA
Glass optical guided-wave technology
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 60, 435, (1986)

1.6 I. MATSUYAMA, K. SUSA, S. SATOH, T. SUGANUMA
Syntheses of high-purity silica glass by the sol-gel method
Ceram. Bull., 63, 1408, (1984)

CRIQ

1.7 A.J. FANELLI, J.V. BURLEW
Preparation of fine alumina powder in alcohol
Comm. Amer. Ceram. Soc., 69, C-174, (1986)

1.8 S.S. JADA
Study of tetraethyl orthosilicate hydrolysis by in situ generation of water
Comm. Amer. Ceram. Soc., 70, C-298, (1987)

1.9 M. YAMANE, S. INDUE, K. NAKAZAWA
Preparation of gels to obtain glasses of high homogeneity by low temperature synthesis
J. non-cryst. sol., 48, 153, (1982)

1.10 F.D. DWYER, D.P. MELLOR
Chelating agents & metal chelates
Academic Press, 1964

1.11 G. KORDAS, K. WU, U.S. BRAHME, T.A. FRIEDMANN, D.M. GINSBERG
High-temperature ceramic superconductors derived from the sol-gel process
Mat. Lett., 5, 417, (1987)

1.12 S. DOEUFF, M. HENRY, C. SANCHEZ, J. LIVAGE
Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precurosr by acetic acid.
J. non-cryst. sol., 89, 206, (1987)

1.13 D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA, D.P. GAUR
Metal alkoxides
Academic Press, 1978

ANGLETERRE - AERE Harwell

---

1. J.L. WOODHEAD
   Improvements in or relating to zirconium compounds
   U.K. Pat. no. 1,181,794 (1970)

2. J.L. WOODHEAD
   Stabilized zirconia particles by sol-gel processes
   Science of Ceramics, 4, 105, (1968)

3. J.L. WOODHEAD
   Improvements in or relating to the production of ceria
   U.K. Pat. no. 1,342,893, (1974)

4. J.L. WOODHEAD
   Improvements in or relating of titanium dioxide gels and sols.
   U.K. Pat. no. 1,412,937 (1975)

5. R.M. DELL
   New preparative processes for mixed oxide and alloy powders
   Reactivity of solids, p. 553
   J.S. ANDERSON, M.W. ROBERTS, F.S. STONE
   Chapman and Hall, 1973

6. J.L. WOODHEAD
   Sol-gel processes for ceramic particles
   Silicates Ind., 37, 191, (1972)

CRIQ

7. J.L. WOODHEAD
Sol-gel processes for ceria and zirconia ceramics
Science of ceramics, 10, 169, (1980)

8. R.L. NELSON, J.D.F. RAMSAY, J.L. WOODHEAD, J.A. CAIRNS
J.A.A. CROSSLEY
The coating of metals with ceramic oxides via colloidal intermediates
Thin solid films, 81, 329, (1981)

9. J.L. WOODHEAD, K. COLE, J.T. DALTON, J.P. EVANS, E.L. PAIGE
The preparation of crystalline ceramic compounds by sol-gel processes.
Science of ceramics, 12, 179, (1982)

10. J.D.F. RAMSAY, B.O. BOOTH
Determination of structure in oxide sols and gels from neutron scattering and nitrogen adsorption measurements
J. Chem. Soc., Farad. Trans. I., 79, 173, (1983)

11. M.J. BENNETT
Application and evaluation of ceramic coatings produced by sol-gel technology and vapour deposition procedures.
p. 169, in:
Coatings for high temperature applications
E. LANG
Applied science publ., 1983

12. J.L. WOODHEAD
Sol-gel processes to ceramic particles using inorganic precursors
J. Mat. Sci. Ed., 6, 893, (1984)

13. D.L. SEGAL
Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates.
J. non-cryst. sol., 63, 183, (1984)

14. J.A. CAIRNS, D.L. SEGAL, J.L. WOODHEAD
The role of gel processing in the preparation of catalyst supports.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, 135, (1984)

15. J.L. WOODHEAD, D.L. SEGAL
Sol-gel processing benefits ceramics
Atom, (335), 24, (1984)

16. J.L. WOODHEAD, D.L. SEGAL
Sol-gel processing
Chem. in Brit., 310, (Apr. 1984)

17. J.L. WOODHEAD, D.L. SEGAL
Application of sol-gel processing to ceramic development
Mat. & Des., 5, 212, (1984)

18. R.W. DAVIDGE, J.L. WOODHEAD
Ceramic materials by sol-gel route
U.S. Pat. 4,429,051, (1984)

19. J.L. WOODHEAD, D.L. SEGAL
Sol-gel processes for the preparation of electrically conducting ceramic powders
Preprint, Proc. Brit. Ceram. Soc., 1985

20. J.D.F. RAMSAY
Recent developments in the characterization of oxide sols using small angle neutron scattering techniques
Chem. Soc. Rev., 15, 335, (1986)

21. J.L. WOODHEAD
Gel processing
J. de Phys., Coll. C1, suppl. no. 12, 47, C1-3, (1986)

22. D.L. SEGAL, J.L. WOODHEAD
New developments in gel processing
Brit. Ceram. Soc. Proc., 38, 245, (1986)

23. J.A. CAIRNS, J.L. WOODHEAD, D.L. SEGAL
Use of ceramics to control the physical and chemical properties of surfaces
Brit. Ceram. Soc. Proc., 34, 173, (1984)

24. K.T. SCOTT, J.L. WOODHEAD
Gel-processed powders for plasma spraying
Thin solid films, 95, 219, (1982)

ALLEMAGNE - Schott Glaswerke

---

1. H. SCHROEDER
   Oxide layers deposited from organic solutions
   Physics of thin films, 5, 87, (1969)

2. H. SCHROEDER
   Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions
   Opt. Act., 9, 249, (1962)

3. H. DISLICH
   New routes to multicomponent oxide glasses
   Angew. Chem. Int. Ed., 10, 363, (1971)

4. H. DISLICH, A. JACOBSEN
   Light guide systems for the ultraviolet region of the spectrum
   Ibid., 12, 439, (1973)

5. H. DISLICH
   Plastics as optical materials
   Ibid., 18, 49, (1979)

6. H. DISLICH, P.HINZ
   History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings
   J. non-cryst. sol., 48, 11, (1982)

CRIQ

7. H. DISLICH
Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application
Ibid., 57, 371, (1983)

8. N.J. ARFSTEN
Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications
Ibid., 63, 243, (1984)

9. H. DISLICH
Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application
Ibid., 63, 237, (1984)

10. H. DISLICH
Sol-gel 1984 - 2004
Ibid., 73, 599, (1985)

11. P. HINZ, H. DISLICH
Anti-reflecting light-scattering coatings via the sol-gel procedure.
Ibid., 82, 411, (1986)

12. H. DISLICH
Sol-gel: science, processes and products
Ibid., 80, 115, (1986)

13. N.J. ARFSTEN, R. KAUFMANN, H. DISLICH
Sol-gel-derived Indium-tin-oxide coatings
P. 189, in: Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites
Wiley, 1984

14. G. KORDAS, R.A. WEEKS, N. ARFSTEN
Magnetic thin films produced by sol-gel processes
J. Appl. Phys., 57, 3812, (1985)

15. H. DISLICH
Sol-gel derived dip coatings
Le vide, Les couches minces, (227), 261, (1985)

16. E.K. HUSSMANN
Dip coatings: characteristics, properties, applications
SPIE, 381, 152, (1983)

17. E.K. HUSSMANN, R. SCHNABEL
Recent developments in antireflective - interference - layer systems
SPIE, 400, 107, (1983)

18. H. DISLICH, E. HUSSMANN
Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical processes and products.
Thin solid films, 77, 129, (1981)

FRANCE - Université de Montpellier

---

1. S.P. MUKHERJEE, J. ZARZYCKI, J.P. TRAVERSE
   A comparative study of "gels" and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses.
   J. Mat. Sci., 11, 341, (1976)

2. S.P. MUKHERJEE, J. ZARZYCKI, J.M. BADIE, J.P. TRAVERSE
   Influence of hydroxyl groups on the crystallization of lanthanum silicate glass.
   J. non-cryst. sol., 20, 455, (1976)

3. M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
   Synthèse de la silice vitreuse par pressage à chaud du gel. Modèle de densification
   C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C., 285, 265, (1977)

4. M. DECOTTIGNIES, S. MUKHERJEE, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
   Cristallisation de verres réfractaires obtenus par pressage à chaud de gels.
   C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 285, 289, (1977)

5. J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI, J.F. LALANNE
   Cinétique de cristallisation des gels de silice
   Ann. Chim. Fr., 3, 99, (1978)

6. M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
   Synthesis of glasses by hot-pressing of gels.
   J. Mat. Sci., 13, 2605, (1978)

CRIQ

7. R. JABRA, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Synthèse et caractérisation des verres du système SiO_2-B_2O_3 obtenus par pressage à chaud de gels.
Rev. chim. minéral., 16, 245, (1979)

8. S.P. MUKHERJEE, J. ZARZYCKI
Microstructures and crystallization behavior of gels in the system La_2O_3-SiO_2.
J. Amer. ceram. Soc., 62, (1-2), 1, (1979)

9. R. JABRA, J. PELOUS, J. PHALIPPOU
Brillouin scattering measurements of attenuation and velocity of hypersounds in SiO_2-B_2O_3 glasses.
J. non-cryst. sol., 37, 349, (1980).

10. R. JABRA, J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI
Mise en évidence de liaisons mixtes dans les gesls et les verres des systèmes SiO_2-TiO_2 et SiO_2-P_2O_5.
J. Chim. Phys., 78, (10), 777, (1981)

11. J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI
Etude comparative des hydrogels et des gels organométalliques en vue d'obtenir des verres.
Verres réfract., 35, (6), 975, (1981)

12. L.L. HENCH, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU
Preparation of 33 mol% Na_2O - 67 mol% SiO_2 glass by gel-glass transformation
J. non-cryst. sol., 53, 183, (1982)

CRIQ

13. F. PANCRAZI, J. PHALIPPOU, F. SORRENTINO, J. ZARZYCKI
Gels in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ preparation and structural evolution
J. Phys. Colloque C9, 43, C9-279, (1982)

14. L. BEYS, M. ABENOZA, P. HILLAIRE, J. PHALIPPOU
Etude Raman des verres $xB_2O_3-(1-x)SiO_2$
obtenus par pressage à chaud des gels.
Ibid., C9-355, (1982)

15. M. PRASSAS, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Monolithicité des gels de silice
Ibid., C9-257, (1982)

16. T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Evolution thermique des gels d'alumino-silicate alcalin
Ibid., C9-261, (1982)

17. J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI
Crystallization of gels and glasses made from hot-pressed gels.
J. non-cryst. sol., 48, 17, (1982)

18. J. ZARZYCKI
Gel - Glass transformation
Ibid., 48, 105, (1982)

19. J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU
Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels.
J. Mat., Sci., 17, 3371, (1982)

CRIQ

20. J. ZARZYCKI
Crystallization of gel-produced glasses.
p. 204 in.
Advances in ceramics, vol. 4, 1982
Nucleation and crystallization in glasses
Amer. Ceram. Soc., 1982

21. T. STRAWBRIDGE, J. PHALIPPOU, P.F. JAMES
Characterization of alkali aluminoborosilicate glass films prepared by the sol-gel process on window glass substrates.
Phys. Chem. Glasses, 25, (5), 134, (1984)

22. T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Monolithic aerogels in the systems SiO_2-B_2O_3, SiO_2-P_2O_5, SiO_2-B_2O_3-P_2O_5.
J. non-cryst. Sol., 63, 117, (1984)

23. F. PANCRAZI, J. PHALIPPOU, F. SORRENTINO, J. ZARZYCKI
Preparation of gels in the CaO-Al_2O_3-SiO_2 system from metal alkoxides
Ibid., 63, 81, (1984)

24. M. PRASSAS, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation
J. Mat. Sci., 19, 1656, (1984)

25. T. MIZUNO, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Evolution of the viscosity of solutions containing metal alkoxides
Glass Technol., 26, (1), 39, (1985)

CRIQ

26. J. ZARZYCKI
Monolithic Xero- and Aerogels from gel-glass processes
Chap. 4, in:
Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites
L.L. HENCH, D.R. ULRICH
John Wiley & Sons, 1985.

27. J. ZARZYCKI
The gel-glass process
p. 203, in:
Glass... Current issues
A.F. WRIGHT, J. DUPUY
Martinus Nijhoff, 1985

28. F. PANCRAZI, J. PHALIPPOU, F. SORRENTINO
Increase of the reactivity of solids in the system
CaO, Al_2O_3, SiO_3 by the sol gel technique
p. 547, in:
Reactivity of solids, part A.
P. BARRET, L-C. DUFOUR
Elsevier, 1985

29. T. MIZUNO, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Gelation kinetics from viscosity measurements
p. 134, in:
Collected papers, XIV Intl. Congr. on glass, (1986)

30. F. BEL HADJ, R. SEMPERE, J. PHALIPPOU
Study of thin solid films elaborated by "dip coating"
J. non-cryst. sol., 82, 417, (1986)

31. J. BOUAZIZ, D. BOURRET, R. SEMPERE, J. REGNIER
Faraday effect of sol-gel derived glasses
Ibid., 82, 183, (1986)

32. C. ZHU, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Influence of trace alkali ions on the crystallization behaviour of silica gels
Ibid., 82, 321, (1986)

33. S. FILLET, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI, J.L. NOGUES
Texture of gels produced by corrosion of radioactive waste disposal glass.
Ibid., 82, 232, (1986)

34. D.I. SANTOS, M.A. AEGERTER, C.H. BRITO CRUZ, M. SCARPARO, J. ZARZYCKI
Optical properties of dye molecules adsorbed on fractal structures.
Ibid., 82, 165, (1986)

35. J. ZARZYCKI, T. WOIGNIER
Aerogels: precursors or end materials?
p. 42, in:
Aerogels
J. FRICKE
Springer - Verlag, 1986

36. F. PANCRAZI, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI, F.P. SORRENTINO
Synthesis of "C-S-H" gel
8° Congresso Intl. de Quimica do cimento, 1986
Theme 2, vol. III, 2.1

CRIQ

37. D.I. DOS SANTOS, M.A. AEGERTER, A.F. CRAIEVICH, T. LOURS, J. ZARZYCKI
Structural studies of fractal silica aerogels.
J. non-cryst. sol., 95-96, 1143, (1987)

38. T. LOURS, J. ZARZYCKI, A. CRAIEVICH, D.I. DOS SANTOS, M.A. AEGERTER
SAXS and BET studies of aging and densification of silica aerogels.
Ibid., 95-96, 1151, (1987)

39. E. COURTENS, J. PELOUS, J. PHALIPPOU, R. VACHER, T. WOIGNIER
Acoustic dispersion in silica aerogels observed by brillouin scattering: evidence for phonon-fracton crossever

40. T. WOIGNIER, J. PELOUS, J. PHALIPPOU, R. VACHER, E. COURTENS
Elastic properties of silica aerogels
Ibid., 95-96, 1197, (1987)

41. J. PHALIPPOU
Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres.
L'industrie céramique, (813), 131, (1987)

42. P. TEMPLE, J. PHALIPPOU, D.J. JONES
Extented x-ray absorption fine structure study of the structure of gels in the system GeO_2-SiO_2.
Phys. Chem. Glasses, 28, 250, (1987)

43. M. PRASSAS, J. PHALIPPOU, L.L. HENCH, J. ZARZYCKI
Preparation of $xNa_2O-(1-x)SiO_2$ gels for the gel-glass process: I. atmospheric effect on the structural evolution of the gels.
J. non-cryst. sol., 48, 79, (1982)

44. J. BOUAZIZ, T. WOIGNIER, D. BOURRET, R. SEMPERE
Diffusion phenomena in partially densified silica gels and doped silica glasses elaboration
J. non-cryst. sol., 82, 225, (1986)

45. L. BEYS, M. ABENOZA
Etude raman comparée des verres $(SiO_2)1-x$ $(B_2O_3)_x$ $0 \leq x \leq 0,2$ obtenus par la méthode des gels et le procédé O.V.P.O.
p. 549, in:
Raman spectroscopy
J. LASCOMBE, P.V. HUONG
John Wiley & Sons, 1982

46. J. ZARZYCKI
Synthesis of glasses from gels. Theory and practice
p. 161, in:
Current topics on non-crystalline solids
M.D. BARO, N. CLAVAGUERA
World Scientific, 1986

47. T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU
Glasses from aerogels
Ibid., p. 415

CRIQ

48. L. ESQUIVIAS, J. ZARZYCKI
Study of silica gels obtained by ultrasonic treatment of a silicon alcoxide.
Ibid., p. 409

49. R. JABRA, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Synthesis of binary glass-forming oxide glasses by hot-pressing of gels.
J. non-cryst. sol., 42, 489, (1982)

CRIQ

PAYS-BAS - Philips Research lab.

---

1. A.L. STUIJTS
   Control of microstructure in ferrites
   Proc. Int. Conf., ferrites, 108, (1970)

2. D.J. SCHIPPER, C.Z. VAN DOORN, P.T. BOLWIJN
   Preparation of cathodochromic sodalites
   J. Amer. Ceram. Soc., 55, 256, (1972)

3. W.L. KONIJNENDIJK, M. VAN DUUREN, H. GROENENDIJK
   Preparation of homogeneous borosilicate glasses by wet-chemical techniques
   Verres réfract. 27, 11, (1973)

4. R.G. GOSSINK, H.A.M. COENEN, A.R.C. ENGELFRIET
   Ultrapure SiO_2 and Al_2O_3 for the preparation of low-loss compound glasses
   Mat. Res. Bull., 10, 35, (1975)

5. D.M. KROL, J.G. VAN LIEROP
   The densification of monolithic gels
   J. non-cryst. sol., 63, 131, (1984)

6. D.M. KROL, J.G. VAN LIEROP
   Raman study of the water adsorption on monolithic silica gels.
   J. non-cryst. sol., 68, 163 (1984)

CRIQ

7. C.A.M. MULDER, J.G. VAN LIEROP, G. FRENS
Densification of SiO_2-xerogels to glass by ostwald ripening
Ibid., 82, 92, (1986)

8. C.A.M. MULDER, G. VAN LEEUWEN-STIENSTRA, J.G. VAN LIEROP, J.P. WOERDMAN
Chain-Like structure of ultra-low density SiO_2 sol-gel glass observed by TEM
Ibid., 82, 148, (1986)

9. D.M. KROL, C.A.M. MULDER, J.G. VAN LIEROP
Raman investigation of autoclave-prepared monolithic silica gels
Ibid., 86, 241, (1986)

10. J.G. VAN LIEROP, A. HUIZING, W.C.P.M. MEERMAN, C.A.M. MULDER
Preparation of dried monolithic SiO_2 gel bodies by an autoclave process.
Ibid., 82, 265, (1986)

11. M.J. KEESMAN, P.H.G. OFFERMANS, E.P. HONIG
Silica gel formation followed by dynamic shear experiments
Mat. Lett., 5, 140, (1987)

12. S.M. WOLFRUM
Drying and sintering of Al_2O_3 compacts made by sol-gel processing
J. Mat. Sci. Lett., 6, 706, (1987)

13. C.A.M. MULDER, J.G. VAN LIEROP
Preparation, densification and characterization of autolcave dried SiO_2 gels
p. 68, in: Aerogels
Springer-Verlag, 1986

CRIQ

ALLEMAGNE - Fraunhofer - Institute für Silicatforschung, (Würzburg)

---

1. H. SCHMIDT, A. KAISER, H. PATZELT, H. SCHOLZE
Mechanical and physical properties of amorphous solids based on $(CH_3)_2SiO$-SiO_2 gels
J. Phys., Colloque C9, Suppl. no 12, T. 43, C9-275 (1982)

2. H. SCHMIDT, H. SCHOLZE, A. KAISER
Contribution to the kinetics of glass formation from solutions
J. non-cryst. sol., 48, 65, (1982)

3. G. PHILIPP, H. SCHMIDT
New materials for contact lenses prepared from Si and Ti alkoxides by the sol-gel process.
Ibid., 63, 283, (1984)

4. H. SCHMIDT, H. SCHOLZE, A. KAISER
Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes
Ibid., 63, 1, (1984)

5. A. KAISER, H. SCHMIDT
Generation of SiO_2 - membranes from alkoxysilanes on porous supports
Ibid., 63, 261, (1984)

6. H. SCHMIDT
Organically modified silicates by the sol-gel process
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, 327, (1984)

CRIQ

7. H. SCHMIDT
New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials
J. non-cryst. sol., 73, 681, (1985)

8. H. SCHMIDT, G. PHILIPP
Inorganic/organic polymers for contact lenses by the sol-gel process
p. 580, in:
Glass... Current Issues
A.F. WRIGHT, J. DUPUY
Martinus Nijhoff, 1985

9. H. SCHMIDT, H. SCHOLZE
Mechanisms and kinetics of the hydrolysis and condensation of alkoxides
Ibid., p. 263

10. F. HUTTER, H. SCHMIDT, H. SCHOLZE
Iron (II) - or vanadium (IV) - containing siliceous gels
J. non-cryst. sol., 82, 373, (1986)

11. G. PHILIPP, H. SCHMIDT
The reactivity of TiO_2 and ZrO_2 in organically modified silicates
Ibid., 82, 31, (1986)

12. H. SCHMIDT, H. SCHOLZE, G. TUNKER
Hot melt adhesives for glass containers by the sol-gel process.
Ibid., 80, 557, (1986)

CRIQ

13. H. SCHMIDT, A. KAISER, M. RUDOLPH, A. LENTZ
Contribution to the kinetics of glass formation from solutions
p. 87, in:
Science of ceramic chemical processing
L.L. HENCH, D.R. ULRICH
John Wiley and Sons, 1986

14. H. SCHMIDT, G. PHILIPP, H. PATZELT, H. SCHOLZE
Glass sealings by sol-gel derived organically modified silicates
Collected papers, XIV intl. Congr. on glass, (1986), p. 429

15. H. SCHMIDT, H. SCHOLZE
The sol-gel process for non-metallic inorganic materials
p. 49, in:
Aerogels
J. FRICKE
Springer-Verlag, 1986

16. H. SCHMIDT, B. SEIFERLING
Chemistry and applications of inorganic-organic polymers (organically modified silicates)
Mat. Res. Soc. Symp. proc., 73, 739, (1986)

CRIQ

ETATS-UNIS - Owens - Illinois Technical Center (OHIO)
Westinghouse R & D Center, (PENNSYLVANIE)

---

1. L. LEVENE, I.M. THOMAS
Process of converting metalorganic compounds and high purity products obtained therefrom
U.S. Pat. 3,640,093 (1972)

2. B.E. YOLDAS
Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion
J. appl. Chem. Biotechnol., 23, 803, (1973)

3. I.M. THOMAS
Method for producing glass precursor compositions and glass compositions therefrom
U.S. Pat. 3,799,754 (1974)

4. B.E. YOLDAS
Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3
J. Mat. Sci., 10, 1856, (1975)

5. B.E. YOLDAS
Alumina sol preparation from alkoxides
Ceram. Bull., 54, (3), 289, (1975)

6. B.E. YOLDAS
A transparent porous alumina
Ceram. Bull., 54, (3), 286, (1975)

CRIQ

7. B.E. YOLDAS
Thermal stabilization of an active alumina and effect of dopants on the surface area
J. Mat. Sci. 11, 465, (1976)

8. B.E. YOLDAS
Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same.
U.S. Pat. 3,944,658, (1976)

9. B.E. YOLDAS
Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same.
U.S. Pat. 3,941,719 (1976)

10. I.M. THOMAS
Method for manufacturing silicate glasses from alkoxides
U.S. Pat. 4,028,085 (1977)

11. M.C. WEINBERG, G.F. NEILSON
Phase separation behaviour of a metal-organic derived sodium silicate glass
J. Mat. Sci., 13, 1206, (1978)

12. B.E. YOLDAS
Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces
Appl. Opt. 19, 1425, (1980)

13. B.E. YOLDAS
Microstructure of monolithic materials formed by heat treatment of chemically polymerized precursors in the Al_2O_3-SiO_2 binary.
Ceram. Bull., 59, 479, (1980)

14. B.E. YOLDAS, D.P. PARTLOW
Formation of continuous beta alumina films and coatings at low temperatures.
Ibid., 59, 640, (1980)

15. B.E. YOLDAS
Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization
J. non-cryst. sol., 38-39, 81, (1980)

16. B.E. YOLDAS
Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds
J. Mat. Sci., 12, 1203, (1977)

17. B.E. YOLDAS
Transparent high temperature resistant aluminium silicon oxide monolithic member or coating
U.S. Pat. 4,286,024 (1981)

18. B.E. YOLDAS
Method of forming transmissive, porous metal oxide optical layer of a vitreous substrate
U.S. Pat. 4,271,210 (1981)

19. D.P. PARTLOW, B.E. YOLDAS
Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems
J. non-cryst. sol., 46, 153, (1981)

20. S.M. HO, B.E. YOLDAS, D.M. MATTOX
Economic preparation of alumina suitable for isostatic pressing and sintering
U.S. Pat. 4,357,427, (1982)

21. B.E. YOLDAS
Introduction and effect of structural variations in inorganic polymers and glass networks
J. non-cryst. Sol., 51, 105, (1982)

22. B.E. YOLDAS
Effect of variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformations
J. Amer. Ceram. Soc., 65, 387, (1982)

23. B.E. YOLDAS
Deposition and properties of optical oxide coatings from polymerized solutions
Appl. Opt., 21, 2960, (1982)

24. B.E. YOLDAS
Modification of glass by non-compositional variations in the ultrastructure
p. 1052, in:
Glastechn. Ber. 56 K, (1983), Bd. 2

25. B.E. YOLDAS, I.K. LLOYD
Nasicon formation by chemical polymerization
Mat. Res. Bull., 18, 1171, (1983)

26. B.E. YOLDAS
Modification of oxides by polymerization process
p. 60, in:
Ultrastructure processing of ceramics, galsses and composites
L.L. HENCH, D.R. ULRICH
John Wiley & Sons, (1984)

27. B.E. YOLDAS
Formation and modification of oxide networks by chemical polymerization.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 24, 291, (1984)

28. B.E. YOLDAS, T. O'KEEFE
Deposition of optically transparent IR reflective coatings on glass
Appl. Opt., 23, 3638, (1984)

29. B.E. YOLDAS, D.P. PARTLOW
Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses.
Ibid., 23, 1418, (1984)

30. B.E. YOLDAS
Effect of molecular separation on the hydrolytic polycondensation of $Si(OC_2H_5)_4$
J. non-cryst. Sol., 82, 11, (1986)

31. B.E. YOLDAS
Hydrolytic polycondensation of $Si(OC_2H_5)_4$ and effect of reaction parameters
Ibid., 83, 375, (1986)

32. B.E. YOLDAS
Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology.
J. Mat. Sci., 21, 1080, (1986)

33. B.E. YOLDAS
Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters
Ibid., 21, 1087, (1986)

ETATS-UNIS - Battelle, Colombus Lab.
Jet Propulsion Lab.

---

1. S.P. MUKHERJEE, P.E. EVANS
The deposition of thin films by the decomposition of tetra-ethoxy silane in a radio frequency glow discharge
Thin solid films, 14, 105, (1972)

2. S.P. MUKHERJEE
Gel-derived single-layer antireflection films with a refractive index gradient.
Ibid., 81, L9, (1981)

3. C.J. BRINKER, S.P. MUKHERJEE
Comparisons of sol-gel derived thin films with monoliths in a multicomponent silicate glass system
Ibid., 77, 141, (1981)

4. C.J. BRINKER, S.P. MUKHERJEE
Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system.
J. Mat. Sci., 16, 1980, (1981)

5. S.P. MUKHERJEE, W.H. LOWDERMILK
Gradient-index AR film deposited by the sol-gel process
Appl. Opt., 21, 293, (1982)

6. S.P. MUKHERJEE
Crystallization behavior of gels and gel-monoliths in the Na_2O-B_2O_3-SiO_2 system
J. Phys.
Coll. C9, 43, C9-265, (1982)

CRIQ

7. A.F. WRIGHT, S.P. MUKHERJEE, J.E. EPPERSON
Nature of the 30 A texture in polymeric TiO_2 gel.
Ibid., C8, 46, C8-521, (1985)

8. S.P. MUKHERJEE
Sol-gel processes in glass science and technology
J. non-cryst. sol., 42, 477, (1980)

9. S.P. MUKHERJEE, W.H. LOWDERMILK
Gel-derived single layer antireflection films
J. non-cryst. sol., 48, 177, (1982)

10. S.P. MUKHERJEE
Homogeneity of gels and gel-derived glasses
Ibid., 63, 35, (1984)

11. S.P. MUKHERJEE, R.K. MOHR
Light scattering in gel-derived glasses in the SiO_2-B_2O_3-Na_2O system
Ibid., 66, 523, (1984)

12. S.P. MUKHERJEE, S.K. SHARMA
A comparative raman study of the structures of conventional and gel-derived glasses in the SiO_2-GeO_2 system
Ibid., 71, 317, (1985)

13. S.P. MUKHERJEE
Random and block copolymerization in metal oxide gel synthesis from metalorganic compounds
Ibid., 73, 639, (1985)

14. G. KORDAS, S.P. MUKHERJEE
Paramagnetic defect centers of SiO_2-GeO_2 gels and gel glasses
Ibid., 82, 160, (1986)

15. G.F. NEILSON, M.C. WEINBERG, G.L. SMITH
Effect of OH content on phase separation behavior of soda-silica glasses
Ibid., 82, 137, (1986)

16. J.C. DEBSIKDAR
Transparent zirconia gel-monolith from zirconium alkoxide
Ibid., 86, 231, (1986)

17. J.C. DEBSIKDAR
Thermal evolution of alkoxy-derived "glass-like" transparent zirconia gel.
Ibid., 87, 343, (1986)

18. S.P. MUKHERJEE
Kinetics of crystallization of gels, gel-derived glasses, and conventional glasses in the GeO_2-PbO system
Ibid., 82, 293, (1986)

19. J.C. DEBSIKDAR
Deposition of gradient-index antireflective coating: on approach based on ultrastructure processing
Ibid., 91, 262, (1987)

CRIQ

20. S.P. MUKHERJEE, S.K. SHARMA
Structural studies of gels and gel-glasses in the SiO_2-GeO_2 system using vibrational spectroscopy
J. Amer. Ceram. Soc., 69, 806, (1986)

21. S.P. MUKHERJEE
Gels and gel-derived glasses in the SiO_2-GeO_2 system
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, 111, (1984)

22. S.P. MUKHERJEE
A comparaison of structures and crystallization behavior of gels, gel-derived glasses and conventional glasses
Ibid., 73, 443, (1986)

23. S.P. MUKHERJEE, J. PHALIPPOU
Glassy thin films and fiberization by the gel route
p. 232, in: Glass... Current Issues
Martinus Nijhoff, 1985

24. S.P. MUKHERJEE
Deposition of transparent non-crystalline metal oxide coatings by the sol-gel process.
p. 178, in: Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites
Wiley, 1984

25. S.P. MUKHERJEE
Inorganic oxide gels and gel-monoliths: their crystallization behavior
p. 95, in: Emergent process methods for high-technology ceramics
Plenum, 1984

26. S.P. MUKHERJEE
Gels and gel-derived glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2
p. 321 in: Materials processing in the reduced gravity environment of space
Elsevier, 1982

27. J.C. DEBSIKDAR
Effect of the nature of the sol-gel transition on the oxide content and microstructure of silica gel.
Adv. ceram. mat., 1, 93, (1986)

28. G.F. NEILSON, M.C. WEINBERG
Glass research in space
Adv. ceram., 5, 110, (1983)

29. M.C. WEINBERG, G.F. NEILSON
Elevation of liquidus temperature in a gel-derived Na_2O-SiO_2 glass
J. Amer. Ceram. Soc., 66, 132, (1983)

30. M.C. WEINBERG
Are gel-derived glasses different from ordinary glasses?
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 73, 431, (1986)

31. M.C. WEINBERG, G.F. NEILSON, G.L. SMITH, B. DUNN
G.S. MOORE, J.D. MACKENZIE
The preparation and characterization of a lithium borate glass prepared by the gel technique.
J. Mat. Sci., 20, 1501, (1985)

32. G.F. NEISLON, M.C. WEINBERG
Crystallization of Na_2O-SiO_2 gel and glass
J. non-cryst. sol., 63, 365, (1984)

CRIQ

ETATS-UNIS - Université de l'Illinois
Université de Floride

---

1. I. ARTAKI, S. SINHA, J. JONAS
Pressure effect on the polymerization kinetics of sol-gel process
Mat. lett., 2, 448, (1984)

2. I. ARTAKI, T.W. ZERDA, J. JONAS
Solvent effects on hydrolysis stage of the sol-gel process
Mat. lett., 3, 493, (1985)

3. T.W. ZERDA, M. BRADLEY, J. JONAS
Raman study of the sol to gel transformation under normal and high pressure.
Mat. lett., 3, 124, (1985)

4. I. ARTAKI, S. SINHA, A.D. IRWIN, J. JONAS
^{29}Si NMR study of the initial stage of the sol-gel process under high pressure.
J. non-cryst. sol. 72, 391, (1985)

5. I. ARTAKI, M. BRADLEY, T.W. ZERDA, J. JONAS
NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in the sol-gel processes.
J. Phys. Chem., 89, 4399, (1985)

6. I. ARTAKI, M. BRADLEY, T.W. ZERDA, J. JONAS, G. ORCEL
L.L. HENCH
NMR, Raman study of the effect of formamide on the sol-gel process.
p. 73, in: Science of ceramic chemical processing
Wiley, 1986

7. T.W. ZERDA, I. ARTAKI, J. JONAS
Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels
J. non-cryst. sol., 81, 365, (1986)

8. J. JONAS
Kinetics and mechanism of sol-gel polymerization
p. 65, in: Science of ceramic chemical processing
Wiley, 1986

9. I. ARTAKI, T.W. ZERDA, J. JONAS
Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process
J. non-cryst. sol., 81, 381, (1986)

10. A.D. IRWIN, J.S. HOLMGREN, T.W. ZERDA, J. JONAS
Spectroscopic investigations of borosiloxane bond formation in the sol-gel process
J. non-cryst. sol., 89, 191 (1987)

11. A.D. IRWIN, J.S. HOLMGREN, J. JONAS
Solid-state ^{29}Si NMR study of polycondensation during heat treatment of sol-gel derived silicas
Mat. lett., 6, 25, (1987)

12. G. ORCEL, J. PHALIPPOU, L.L. HENCH
Processing and structural evolution of $(xLiO_2.(1-x)Na_2O).Al_2O_3.SiO_2$ gels
J. non-cryst. sol., 82, 301, (1986)

13. L.L. HENCH, G. ORCEL
Physical-chemical and biochemical factors in silica sol-gels
Ibid., 82, 1, (1986)

14. G. ORCEL, L. HENCH
Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels, Part I.
J. non-cryst. sol., 79, 177, (1986)

15. L.L. HENCH, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU
Preparation of 33 Mol % Na_2O-67 Mol % SiO_2 glass by gel-glass transformation
Ibid., 53, 183, (1982)

16. L.L. HENCH, S.H. WANG, S.C. PARK
SiO_2 gel glasses
SPIE, 505, 90, (1984)

17. S.H. WANG, L.L. HENCH
Processing and properties of sol-gel derived 20 Mol % Na_2O - 80 Mol % SiO_2 (20N) materials.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, 71, (1984)

18. G. ORCEL, L.L. HENCH
Physical-chemical variables in processing Na_2O-B_2O_3-SiO_2 gel monoliths
Ibid., 32, 79, (1984)

CRIQ

19. S. WALLACE, L.L. HENCH
The processing and characterization of DCCA modified gel-derived silica
Ibid., 32, 47, (1984)

20. L.L. HENCH
Environmental effects in gel derived silicates
Ibid., 32, 101, (1984)

21. L.L. HENCH, G. ORCEL, J.L. NOGUES
The role of chemical additives in sol-gel processing
Ibid., 73, 35, (1986)

22. B.I. LEE, L.L. HENCH
Silicon carbide from organosilanes and application in silica gel glass composites
Ibid., 73, 815, (1986)

23. G. ORCEL, R.W. GOULD, L.L. HENCH
SAXS study of silica sols and gels
Ibid., 73, 289, (1986)

24. B.I. LEE, L.L. HENCH
Mechanical properties of partially densified SiC/SiO_2 gel matrix composites
Ceram. Eng. Sci. Proc., 8, 685, (1987)

25. G. ORCEL, L.L. HENCH
Use of a drying control chemical additive (DCCA) in the sol-gel processing of soda silicate and soda borosilicates
Ibid., 546, (1984)

CRIQ

26. S.H. WANG, L.L. HENCH
Processing variables of sol-gel derived (20 N) soda silicates
Ibid., 556, (1984)

27. S. WALLACE, L.L. HENCH
Metal organic - derived 20 L gel monoliths
Ibid., 568, (1984)

28. L.L. HENCH, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU
Surface behavior of gel-derived glasses
Ibid., 477, (1982)

29. L.L. HENCH, S. WALLACE, S. WANG, M. PRASSAS
The processing and environmental behavior of a 20 mol% Na_2O - 80 mol% SiO_2 (20N) gel-glass
Ibid., 732, (1983).

30. L.L. HENCH
Use of drying control chemical additives (DCCAS) in controlling sol-gel processing
p. 52, in: Science of ceramic chemical processing
Wiley, 1986

31. G. ORCEL, J. PHALIPPOU, L.L. HENCH
Processing and properties of $xSiO_2$-$(1-x)Al_2O_3$ gels
Rev. Int. hautes tempér. Réfract., 22, 185, (1985)

CRIQ

32. L.L. HENCH
Use of drying control chemical additives (DCCAS) in producing gel monoliths
p. 259, in: Glass... Current Issues,
Martinus Nijhoff, 1985

33. B.I. LEE, L.L. HENCH
Electrophoretic behavior and surface reactions of sol-gel derived alumina
Colloids and surfaces, 23, 211, (1987)

CRIQ

ETATS-UNIS - Clarkson College of Technology
(Potsdam, NY)

LISTE PARTIELLE

1. E. MATIJEVIC, A.D. LINDSAY, S. KRATOHVIL, M.E. JONES, R.I. LARSON, N.W. CAYEY
   Characterization and stability of chromium hydroxide sols of narrow size distribution
   J. Coll. Inter. Sci., 36, 273, (1971)

2. G. NICOLAON, D.D. COOKE, M. KERKER, E. MATIJEVIC
   A new liquid aerosol generator
   J. Coll. Inter. Sci., 34, 534, (1970)
   J. Coll. Inter. Sci., 35, 490, (1971)
   J. Coll. Inter. Sci., 37, 768, (1971)

3. R. BRACE, E. MATIJEVIC
   Aluminium hydrous oxide sols - I
   J. inorg. nucl. chem., 35, 3691, (1973)

4. D.L. CATONE, E. MATIJEVIC
   Aluminium hydrous oxide sols - II
   J. Coill. Inter. Sci., 48, 291, (1974)

5. E. MATIJEVIC
   Preparation and characterization of monodispersed metal hydrous oxide sols
   Progr. Colloid & Polymer Sci., 61, 24, (1976)

6. E. MATIJEVIC, M. BUDNIK, L. MEITES
   Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution
   J. Coll. Inter. Sci., 61, 302, (1977)

CRIQ

7. M. VISCA, E. MATIJEVIC
Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols
J. Coll. Inter. Sci., 68, 308, (1979)
J. Coll. Inter. Sci., 95, 228, (1983)

8. M. OZAKI, S. KRATOHVIL, E. MATIJEVIC
Formation of monodispersed spindle-type hematite particles
J. Coll. Interf. Sci., 102, 146, (1984)

9. E. MATIJEVIC
Production of monodispersed colloidal particles
Ann. Rev. Mater. Sci., 15, 483, (1985)

10. A. JANEKOVIC, E. MATIJEVIC
Preparation of monodispersed colloidal cadmium compounds
J. Coll. Interf. Sci., 103, 436, (1985)

11. E. MATIJEVIC, C.M. SIMPSON, N. AMIN, S. ARAJS
Preparation and magnetic properties of well-defined chromium ferrites
Colloids and surfaces, 21, 101, (1986)

12. E. MATIJEVIC
Monodispersed colloids: art and science
Langmuir, 2, 12, (1986)

CRIQ

13. P. GHERARDI, E. MATIJEVIC
Preparation of uniform spherical colloidal barium titanate particles
High Tech. Ceramics, p. 1477
P. VINCENZINI
Elsevier, 1987

14. A. BALBOA, R.E. PARTCH, E. MATIJEVIC
Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols - IV
Colloids and Surfaces, 27, 123, (1987)

ITALIE - Université de Padova
Université de Trieste

---

1. G. COCCO, G. FAGHERAZZI, G. CARTURAN, V. GOTTARDI
Very active hydrogenation catalyst composed of extremely dispersed palladium on vitreous supports.
J.C.S. Chem. Comm., 979, (1978)

2. V. GOTTARDI, R. DAL MASCHIO, G. MICHELOTTO, G. SCARINCI
Vetroceramiche nel sistema AZS preparate con vetri ottenuti da geli
La ceramica, 31, 47, (1978)

3. G. CARTURAN, V. GOTTARDI, M. GRAZIANI
Physical and chemical evolutions occuring in glass formation from alkoxides of silicon, aluminium and sodium.
J. non-cryst. sol., 29, 41, (1978)

4. G. CARTURAN, V. GOTTARDI
Hydrogenation of 1-Hexene catalyzed by palladium supported on "metal-organic glasses"
J. mol. cat., 4, 349, (1978)

5. S. MERIANI, V. LONGO, D.R. FESTA, M. GUGLIELMI
Beryllia-ceria-zirconia phase relations reinvestigated via metallorganic precursors between 1200° and 1400°C.
Trans. Brit. Ceram. Soc., 80, 87, (1981)

6. S. MERIANI
Cerium stabilized tetragonal zirconia via metallorganic precursors.
Proc. 2nd Eur. Symp. Thermal Analysis, Sept. 1981, p. 373
Heyden, 1982

7. M. GUGLIELMI, G. PRINCIPI
Gel-glass transformation in the SiO_2-Fe_2O_3 system
J. non-cryst. sol., 48, 161, (1982)

8. A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI, V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI
Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass.
J. non-cryst. sol., 48, 117, (1982)

9. G. CARTURAN, G. FACCHIN, V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI, G. NAVAZIO
Phenylacetylene half-hydrogenation with Pd supported on vitreous materials having different chemical compositions.
J. non-cryst. sol., 48, 219, (1982)

10. S. MERIANI
Thermal evolution of ceria-zirconia metallorganic precursors
Thermochimica Acta, 58, 253, (1982)

11. V. GOTTARDI
Glasses of the same composition but different properties.
J. non-cryst. sol., 49, 461, (1982)

12. V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI, A. TIZIANI, G. CARTURAN
AZSC refractories prepared from gels
J. non-cryst. sol., 43, 105, (1981)

13. R. DAL MASCHIO, A. TIZIANI, I. CALLIARI
Arrangement structural d'additions de MgO à des réfractaires AZS obtenus par fusion par induction et à partir de gels.
Verres Réfract., 37, 369, (1983)

14. S. MERIANI, G. SORARU
Ultra fine ceria zirconia powders obtained via metallorganic precursors
Ceramic powders, p. 547
Elsevier, 1983

15. V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI, A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI
Further investigations on raman spectra of silica gel evolving toward glass.
J. non-cryst. sol., 63, 71, (1984)

16. F. GEOTTI-BIANCHINI, M. GUGLIELMI, P. POLATO, G.D. SORARU
Preparation and characterization of Fe, Cr and Co oxide films on flat glass from gels.
J. non-cryst. sol., 63, 251, (1984)

17. M. GUGLIELMI, A. MADDALENA
Coating of glass fibers for cement composites by the sol-gel method.
J. mat. sci. lett., 4, 123, (1985)

18. V. GOTTARDI
Gel derived glasses
J. non-cryst. sol., 73, 625, (1985)

19. V. GOTTARDI
Fine ceramics from the sol-gel process
Glass... Current issues, p. 254
Martinus Nijhoff, 1985

20. M. GUGLIELMI, R. DAL MASCHIO, A. MOLINARI
Crystallization of silica in SiO_2-Fe_2O_3 glasses obtained from gels.
Mat. Chem. Phys., 13, 171, (1985)

21. M. EMILI, L. INCOCCIA, S. MOBILIO, G. FAGHERAZZI, M. GUGLIELMI
Structural investigations of TiO_2-SiO_2 glassy and glass-ceramic materials prepared by the sol-gel method.
J. non-cryst. sol., 74, 129, (1985)

22. A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI, V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI.
Raman defect peaks in the spectra of Na_2O silica gels evolving toward glass.
J. non-cryst. sol., 82, 127, (1986)

23. S. MERIANI, E. LUCCHINI, O. SBAIZERO
Cerium and gadolinium oxides precursors obtained via urea hydrolysis.
J. Physique, Colloque C1, 47, C1-19, (1986)

24. G. CARTURAN, B. ANCORA, V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI
Chemical evolution fo the Na_2O/P_2O_5= 1.4 gel: a ^{31}P NMR inverstigation
J. non-cryst. sol., 82, 110, (1986)

CRIQ

25. A. MADDALENA, M. GUGLIELMI, V. GOTTARDI, A. RACCANELLI
Interactions with portland cement paste of glass fibers coated by the sol-gel method.
J. non-cryst. sol., 82, 356, (1986)

CRIQ

2.0 DESCRIPTION DES MONTAGES EXPERIMENTAUX ET DE L'APPAREILLAGE

Dans le présent chapître nous allons présenter l'appareillage, ainsi que les principaux éléments des montages utilisés pour la mise en application du procédé sol-gel et de la technique du coulage en barbotine. Les descriptions des procédures expérimentales ne seront effectuées qu'aux chapîtres 3.0 et 4.0, juste avant la présentation et la discussion des résultats.

2.1 Technologie sol-gel

2.1.1 Préparation et caractérisation des sols

Malgré la réactivité que présentent les alcoolates envers la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, nous avons préparé les sols dans un montage exposé à l'air libre. Les résultats que l'on aurait pu obtenir en travaillant sous gaz inerte et dans une boîte à gants auraient été plus significatifs sur le plan scientifique, mais n'auraient pas permis d'obtenir une vision juste des potentialités technologiques du procédé sol-gel.

Le montage utilisé avait pour élément principal une cuve de verre à fond hémisphérique qui pouvait être chauffée par une mante chauffante. (Rappelons que selon les procédures établies par B.E. YOLDAS la production de sols d'alumine stables ne peut se faire que si la solution est maintenue pendant un certain temps à une température supérieure à 75-85°C).

Afin de faciliter le mélange des solutions utilisées et de promouvoir ainsi l'hydrolyse complète des alcoolates l'extrémité d'un agitateur était localisée à proximité du fond de la cuve.

Puisque le phénomène d'agitation revêt une importance capitale pour la production des sols, nous avons successivement essayés quatre (4) types d'agitateurs, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Agitateur pneumatique:
- Bel Art Product, no. de série K 5821
- Utilisé avec la tige agitatrice # S-76695
  (S: Sargent Welch)

Agitateur Denver:
- Modèle D.12, Lab. Flot.
- No. de série 07-151928-001-1

Homogénéisateur Polytron:
- Modèle PT45/80 (vit. de rotation: 27000 tr/min)
- Tige agitatrice no. cat. # PTA 50/6

Appareil de type Waring Blender:
- 2 vitesses (max.: 12000 tr/min)
- cuve en acier inoxydable
- modèle HGB 100

(Soulignons que dans ce dernier cas nous n'avions pas besoin d'utiliser la cuve à réaction).

Dans certains cas nous avons suivi l'évolution thermique des sols en cours de mélange à l'aide d'un thermocouple de type K (protégé par une gaine en acier inoxydable) et dont l'extrémité était localisée au sein de la solution. L'évolution du pH a été suivie avec une électrode (modèle: électrode de verre no E.5A no. cat. 13-639-90, Fisher).

Les sols ont été caractérisés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU50 muni de cellules en Quartz, no. cat. 596494 - épaisseur du liquide: 9 mm. Pour éviter les problèmes causés par le remplissage des cellules (liquide chaud) et l'évaporation du solvant, nous avons doté notre appareil d'un porte-cellule automatique (no. cat. 598-29-0) pouvant contenir 6 cellules et qui permettait de les maintenir à la température désirée par un circulateur immergé HAAKE-DI (cat. no. 13-374-1106). Précisons que les cellules étaient fermées hermétiquement par des bouchons en téflon, maintenus en place par un système de fixation.

Après leur élaboration, les sols ont été entreposés dans une étuve GALLENKAMP(Oven BS size three, model: DV160). Pour limiter les pertes provoquées par l'évaporation des solvants, nous avons utilisé trois stratégies:

- utilisation des ballons et d'Erlenmeyer pour limiter la surface soumise à l'évaporation. Cette technique est relativement efficace, mais souffre d'un très gros désavantage, en ce quelle suppose

que la gélification ne sera pas effectuée dans ce contenant;

. utilisation de bocaux fermés hermétiquement (vissés). Ces bocaux nous ont permis d'atteindre des conditions idéales d'entreposage, mais la stabilité chimique à long terme du revêtement interne du couvercle pose quelques problèmes.

. bouteilles avec sceptum: ces bouteilles présentent l'avantage de permettre le prélèvement d'échantillons à l'aide d'une seringue, sans exposer toute la surface du liquide à l'air libre. Leur utilisation est donc très utile, mais se heurte à un problème lorsque le sol commence à gélifier.

Remarques:

A) Il est important de préciser que même si l'élaboration des sols a eu lieu à l'air libre, la solution contenant l'alcoolate a toujours été entreposée à l'abri de l'humidité.

B) L'homogénéisateur Polytron est un des appareils les plus efficaces qui soient pour disperser une poudre dans un liquide. Néanmoins, il est une caractéristique de cet appareil qui nous a causé quelques problèmes et dont des recherches ultérieures devraient s'affranchir. Cette caractéristique est l'entraînement d'une grande quantité d'air au sein du liquide,

entraînement causé par le phénomène de cavitation dans la turbine (et probablement voulu par le fabricant). Pour éliminer l'entraînement d'air il faudrait utiliser une tige PTA 50/6 G.

2.1.2 Préparation et caractérisation des poudres

Pour préparer les poudres, nous avons employé un évaporateur et un atomiseur-séchoir, dont les principales caractéristiques sont:

. atomiseur-séchoir BUCHI 190
  débit 100-800 (normliter/h)
  buse pneumatique: 0,5 mm, cat.# 1502 137-2
  buse pneumatique: 0,7 mm, cat.# 1502 138-1
  (celle de 0,5 mm a été la seule utilisée).

. évaporateur Beckman type R ROTAVAPOR avec bain-marie.

Comme nous le verrons par la suite, l'évaporateur n'est peut-être pas le meilleur appareil pour produire des poudres très fines et dont les grains ne soient pas agglomérés. Nous pensons donc que ce type d'appareil ne devrait être utilisé que pour concentrer les sols, leur conférant ainsi les propriétés rhéologiques désirables pour l'atomisation.

L'atomiseur-séchoir a été utilisé de façon intensive, aussi avons-nous cherché à examiner diverses modifications possibles et dont les trois principales sont les suivantes:

a) Mode de circulation du gaz de séchage. Nous avons fait fonctionner le séchoir soit en mode "pression positive" soit en mode "pression négative". Le premier de ces deux modes ne correspond pas à l'utilisation classique du séchoir et n'a été introduit que pour éviter de faire passer des vapeurs d'alcool dans la turbine d'entraînement d'air. Après quelques expériences, nous avons réalisé que ces vapeurs ne présentaient aucun problème. Nous avons donc toujours utilisé le mode "pression négative" car celui-ci limite la fuite des fines (voir figure 2.1).

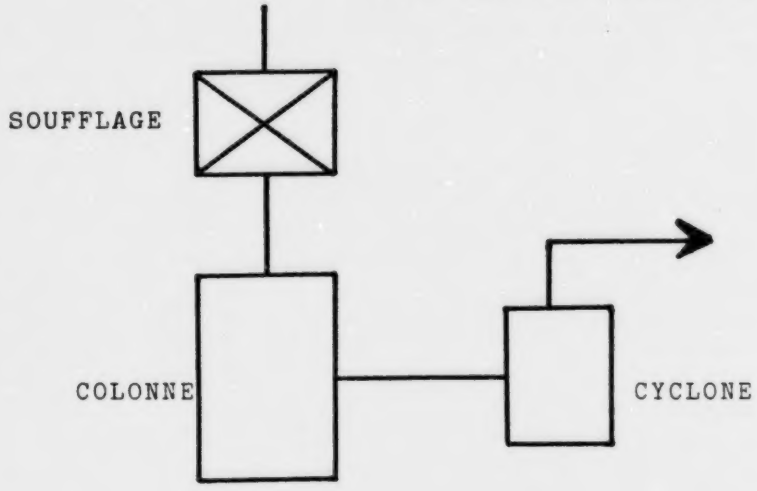
b) Mode de récupération de la poudre. Afin de récupérer les fines nous avons souvent ajouté un certain nombre de cyclones à la sortie des gaz.

c) Mode d'atomisation. Dans la plupart des cas, nous avons utilisé une buse pneumatique fournie par le fabricant. Pour essayer d'atomiser plus finement le liquide nous avons, pour certaines expériences, remplacé cette buse par une buse ultrasonique dont les caractéristiques sont les suivantes:

. buse ultrasonique SONIMISTE
. modèle HSS600-1
. corps et plume en acier inoxydable
. cat. # SGA 12050787

à cause d'un problème d'assemblage, nous n'avons pas

MODE "PRESSION POSITIVE"



MODE "PRESSION NEGATIVE"

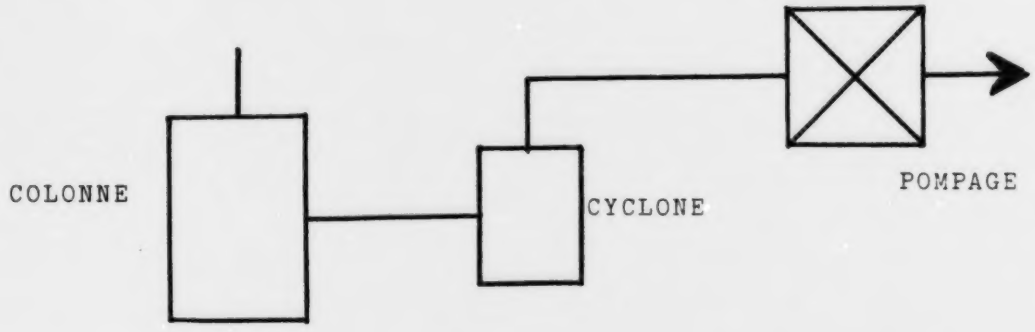


FIGURE 2.1

MODES DE CIRCULATION DU GAZ DE CHAUFFAGE

fixé cette buse dans le haut de la colonne et nous avons donc été obligés de créer l'écoulement d'air chaud en introduisant, à côté de la buse, un séchoir dont les caractéristiques sont les suivantes:

. HEAT GUN
. model HG 751C
. temp.: 750°F

Comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de cette buse nous a permis d'obtenir des résultats très prometteurs. Néanmoins la proximité du séchoir a souvent occasionné un problème de colmatation auquel les recherches ultérieures devront trouver un remède.

Toutes les poudres produites ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (de marque JEOL; modèle: JSM-35; puissance maximale: 40 kV) avant et après cuisson. Leur distribution granulométrique a été caractérisée, après cuisson seulement, à l'aide d'un analyseur de particules (Microtrac, Leeds and Northrup).

La plupart des échantillons ont également été caratérisés après cuisson à l'aide d'un diffractomètre X (IGM).

2.1.3 Elaboration de revêtements et fabrication de pièces

A - Revêtement

Nous avons effectué des revêtements sur des plaques d'alumine et de cuivre en utilisant deux techniques:

a) l'étalement manuel d'un sol très concentré et très visqueux;
b) pulvérisation du sol sur la surface du substrat à l'aide de la buse ultrasonique ou du pistolet DEVILBIS modèle EGA.

B - Pièces

Des pièces de formes très simples ont été fabriquées par deux techniques:

a) gélification et séchage progressif des sols dans leur contenant d'origine; en général ce processus s'est déroulé dans une étuve régulée à 95°C;

b) remplissage de moules par un gel. Deux types de moules ont été essayés. Un moule conique et un moule parallélipipédique. La surface de ces moules d'acier inoxydable a été préalablement enduite d'un produit à base de silicone pour limiter l'adhésion du gel et essayer d'éviter l'apparition de contraintes de tension au cours du séchage.

MATIERES PREMIERES / TECHNOLOGIE SOL-GEL

PRODUITS	COMPOSITION	FOURNISSEUR
Tert Butyl Alcohol		
2-butanol		
2-propanol		FISHER
1-propanol		
Acide chlorhydrique concentré		
Aluminium sec butoxide	$AP(OC_4H_9)_3$	ALFA MORTON THIOKOL
Zirconium n-butoxide complex	$(C_4H_9O)_4ZrC_4H_9OH$	
Magnesium aluminium alkoxide solution*	(2:1 Al Mg Atomic Ratio)	DYNAMIT NOBEL OF AMERICA INC.
Aluminium zirconium alkoxide*	[4,0 - 4,2%Al (w/w)] [6,8 - 7,2%Zr (w/w)]	
Eau double distillée		

Remarques sur les alcoolates:

Le recours à des alcoolates mixtes a été rendu nécessaire parce que toutes les expériences portant sur le mélange de 2 alcoolates purs ne nous ont jamais permis d'obtenir un liquide homogène (même lorsque ces deux alcoolates appartenaient à la même famille, BUTYLATE, par ex.).

2.2 Technique du coulage en barbotine

2.2.1 Préparation et caractérisation des barbotines

Pour préparer les barbotines, i.e. pour mettre en suspension dans un solvant et défloculer les poudres céramiques, nous avons employé trois méthodes différentes:

a) broyeur à cylindres:
Ce broyeur est constitué d'un contenant cylindrique en polyéthylène chargé de cylindres d'alumine (diamètre 0,5 po, longueur 0,5 po). Ce broyeur est entraîné en rotation par un mélangeur de type à rouleaux ayant les caractéristiques suivantes: Norton, vitesse de rotation: 42 rpm.

Cette technique de dispersion nous a permis d'obtenir d'excellents résultats lorsque la quantité de poudre utilisée était assez faible (rapport massique, poudre: cylindres d'alumine inférieur ou égal à 1:5).

b) mélangeur commercial du type WARING BLENDER:
Cet appareil, déjà décrit dans la section précédente, offre de bonnes performances, à condition toutefois que le volume de barbotine soit assez élevé.

c) homogénéisateur du type "POLYTRON":
Cet appareil, également décrit dans la section précédente ne nous a pas été d'une très grande utilité, car certaines barbotines présentaient un comportement rhéologique du type dilatant, qui entraînait le blocage des

lames à haute vitesse. Soulignons que le fabricant de cet appareil recommande que la proportion de solide ne dépasse pas 30%, alors que la plupart de nos barbotines contenaient 70% de solide.

La caractérisation des barbotines a été effectuée en mesurant sur une base régulière, les paramètres suivants: viscosité, pH et densité. Les appareils utilisés à cette fin étaient les suivants:

a) Viscosité: En général nous nous sommes servis d'un rhéomètre GALLENKAMP (plongeur: 11/16 po., fil de torsion: 30 SWG). Toutefois en certaines occasions nous avons utilisé un viscosimètre BROOKFIELD (vitesse de rotation: 30 rpm, plongeur no. 2, modèle D) et à titre de démonstration la compagnie HAAKE a bien voulu soumettre l'une de nos barbotines à un essai sur appareil HAAKE RV20/RHEOCONTROLLER: RC20, MEASURING HEAD: CV100, SENSOR SYSTEM: ZA30; ME45, CALCULATOR: F4C, ORDINATEUR: IBM PS2.

b) pH: mesuré avec l'appareil: pHmètre SARGENT-WELCH (électrode: VERRE. COMBINEE E5A #cat 13-639-90)

c) Densité: mesurée à l'aide d'un picnomètre (HUBBARD CORMICK (capacité: 25 mL).

d) Température: mesurée par un thermocouple de type K (gaine en acier inoxydable).

2.2.2 Préparation des moules

Au cours de notre étude nous avons utilisé deux types de moules: des moules de plâtre, et des moules d'alumine pressée.

Dans ces deux types de moules, nous avons coulé des échantillons cylindriques (en position verticale) et des échantillons parallélipipédiques (en position couchée).

Pour les travaux préliminaires nous avons toujours utilisé des moules à cavité unique mais par la suite nous avons conçu un moule à cinq (5) cavités (indépendantes) que nous avons employé pour la majeure partie de nos expériences.

Les paramètres de fabrication des moules de plâtre et d'alumine ont été les suivants:

a) Moule de plâtre
   Rapport plâtre/eau: 5/4
   Densité du moule: 63 lb/pi^3
   Capacité d'absorption d'eau: 56,5%
   Moules séchés à l'air libre pendant 4-5 heures puis séchés en étuve à 50°C pendant 16 h.

b) Moules d'alumine
   Nous nous sommes ici inspirés du brevet
   A.D. PELTON, M. RIVIER
   Slip casting system
   Canadian patent no. 1,128,736 (1982)

L'alumine utilisée a été la poudre Alcoa A12 broyée pendant 72 heures (broyeur de porcelaine, cylindres d'alumine) jusqu'à l'obtention d'un diamètre moyen après broyage inférieur à 2 microns.

Après séchage cette poudre a été mélangée avec 3% masse d'eau dans un mélangeur dont les caractéristiques sont les suivantes: mélange Cone Y de marque Patterson-Kelley, capacité d'un pied cube.

Après le mélange, la poudre humidifiée a été introduite dans la cavité d'un moule métallique, lequel moule était ensuite positionné sur une presse de type CARVER (capacité 0-12 tonnes métriques, modèle C) dont le piston portait une pièce d'aluminium qui reproduisait par sa forme l'empreinte des (5) cinq cavités (voir photos chapitre IV). La pression de formage était de une tonne métrique, appliquée sur une surface de 28,26 po^2.

2.2.3 Fabrication et caractérisation des pièces

A - Fabrication

Aucun équipement spécial n'a été utilisé pour fabriquer les éprouvettes de flexion. Nous renvoyons le lecteur au chapitre 4 pour la description des procédures expérimentales.

B - Caractérisation

a - densité après frittage: celle-ci a été déterminée en adoptant la procédure de la norme ASTM C-373.

b - porosité totale: la porosité totale a toujours été déterminée par la méthode d'absorption d'eau (norme ASTM C373) et, dans certains cas, à l'aide du porosimètre à intrusion de mercure (MICROMERITICS, modèle 9305).

c - module de rupture et tenacité: la détermination du module de rupture a été effectuée selon la norme ASTM C651, à l'aide d'une machine à traction ayant les caractéristiques suivantes: de marque INSTRON, modèle 821717, no. de série 072 et vitesse de charge de 1 mm/min.

Pour mesurer (sur la même machine) la tenacité (K_{IC}) des pièces, nous avons préalablement encoché celles-ci avec une scie à diamants de 6/1000e po. d'épaisseur.

d - analyse microscopique: la dispersion des particules de zircone a été observée et quantifiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (CAMBRIDGE, STEREOSCAN 200) doté d'un analyseur d'images (CAMBRIDGE, QUANTIMET 970).

2.2.4 Matériaux

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques des matériaux utilisés.

MATIERES PREMIERES / COULAGE EN BARBOTINE

PRODUITS	SURFACE SPECIFIQUE (m^2/g)	DENSITE REELLE (g/cm^3)	DIAMETRE MOYEN (N)	APRES BROYAGE (N)	COMPOSITION (%)		
					ZrO_2	Al_2O_3	Na_2O
Alumine calcinée Alcoa "A-12"	-	3,80	45,0	2,0		99,40	0,30
Alumine Alpha Sumitomo "AKP 30"	6,3	3,96	0,41	-		99,99	0,005
Alumine Alpha Baikowski "CR 15"	15,0	3,96	0,50	-		99,99	0,008
Zircone monoclinique Tam "ZIROX TR"	6,5	5,70	0,78	-	96,00	0,40	
Zircone monoclinique magnésium électron "SC 15"	5,0	5,74	2,00		99,00		
Acétate de magnésium $Mg(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$							

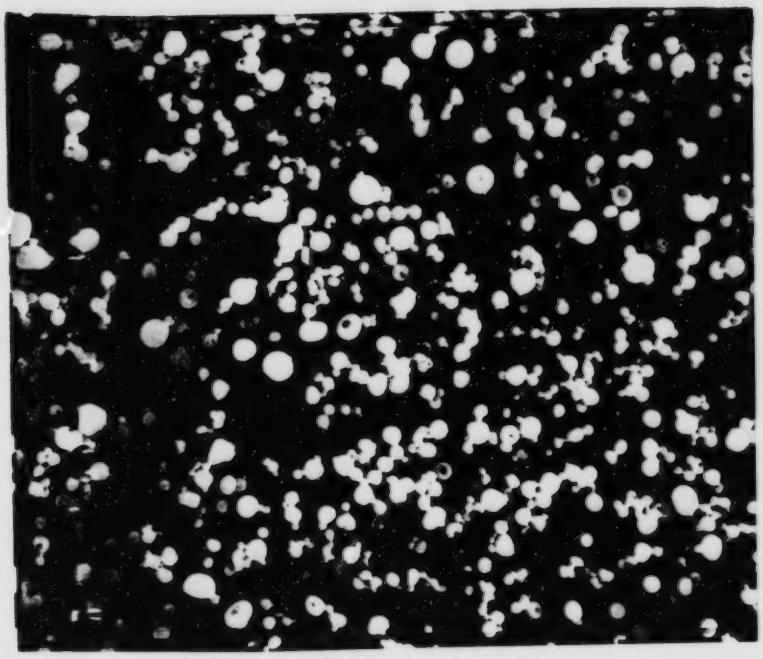
Les dispersants et les solvants suivants ont été employés:

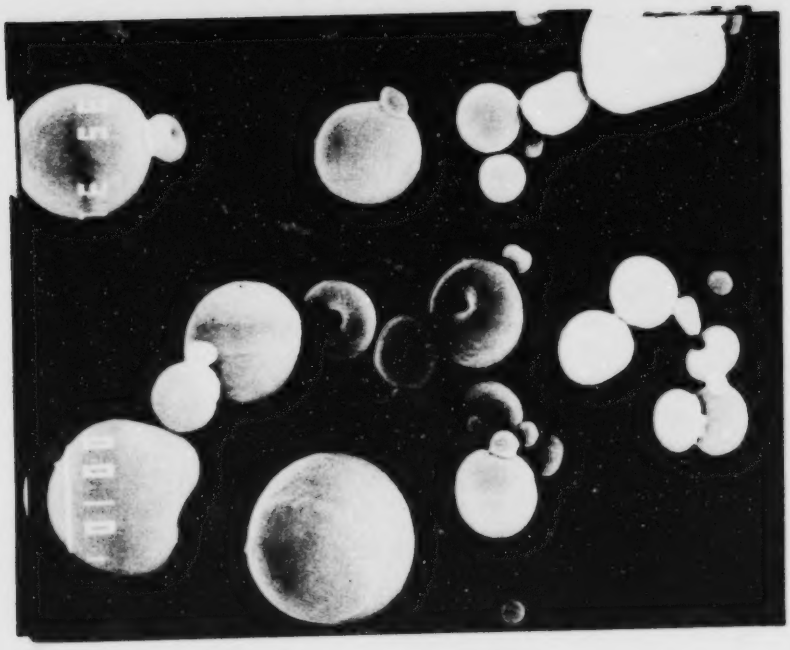
A) Dispersants

1) Dolapix CE64
   - polyélectrolyte sans alcalin
2) Silicate de sodium
   (Na_2SiO_3, Fisher, type "o", 42° baumé)
3) Acide chlorhydrique
   concentration: 6N

B) Solvants

1) Eau double distillée
2) Ethanol

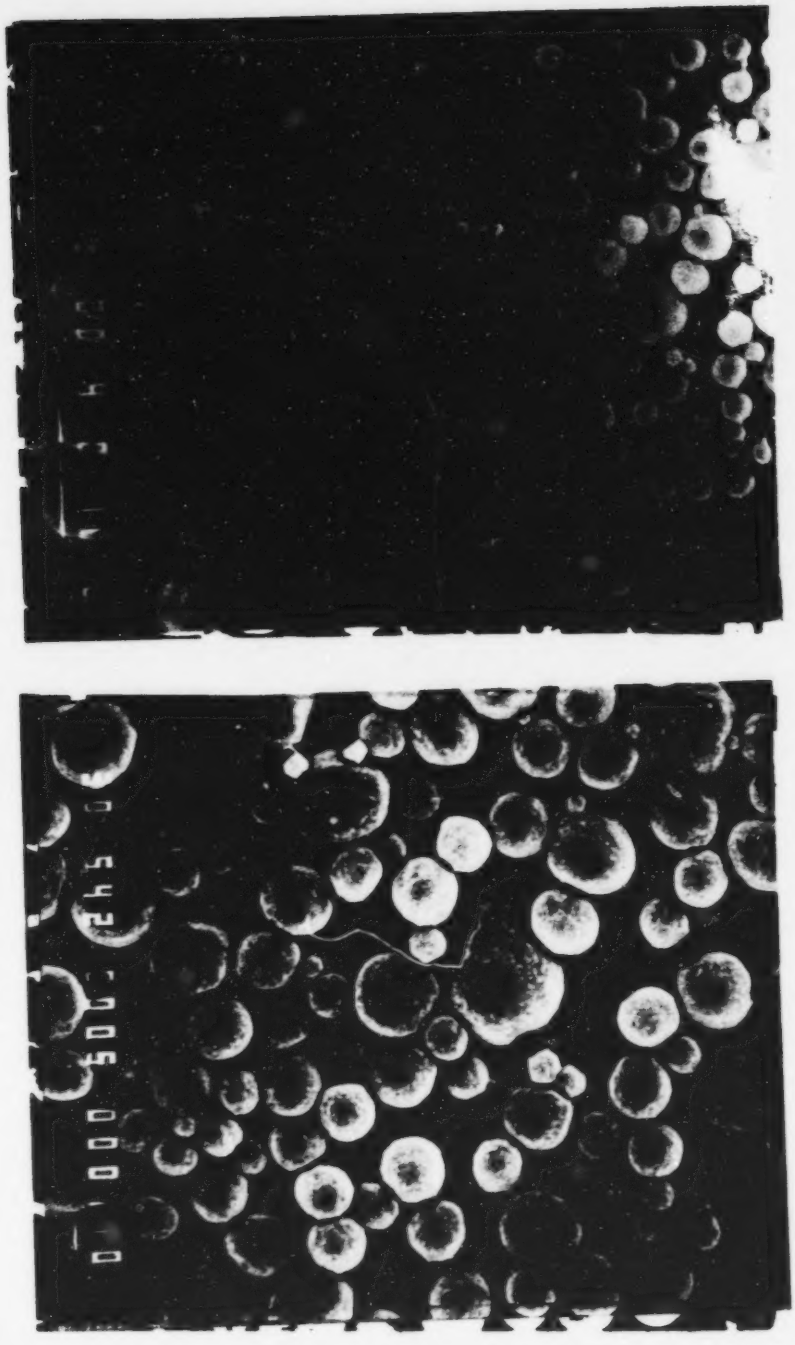




PHOTOS S1, S2

SOL 01-A
Poudre cuite à 550°C

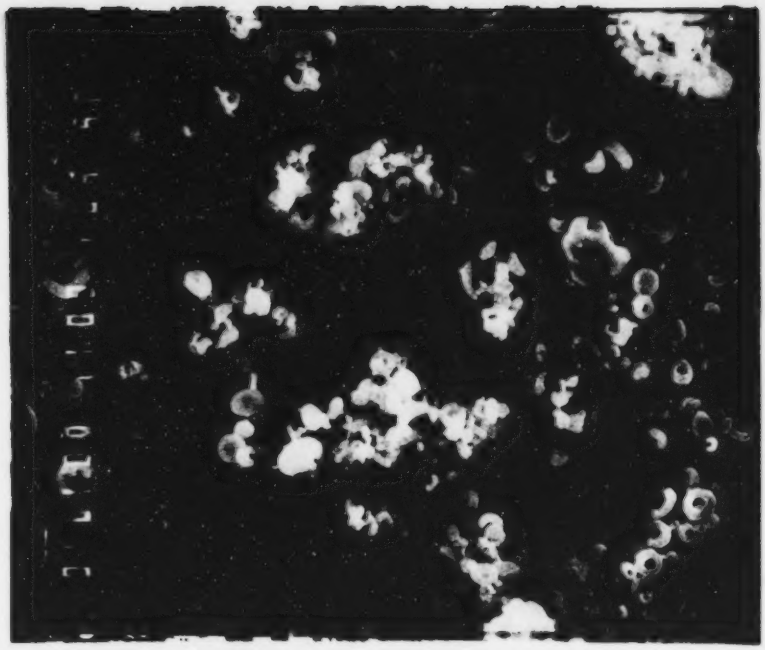
CRIQ

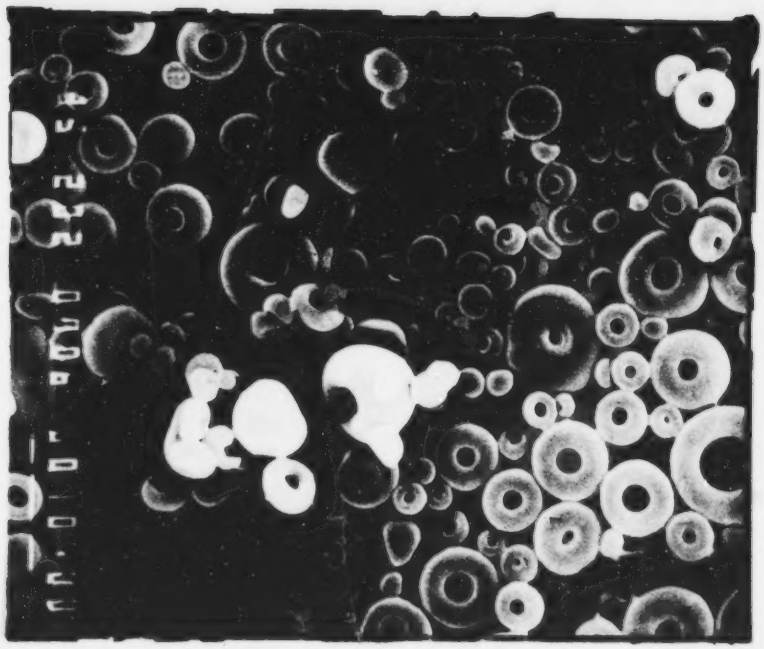


PHOTOS S3, S4

SOL 01-B

CRIQ





PHOTOS S5, S6

SOL 02
Poudre cuite à 550°C

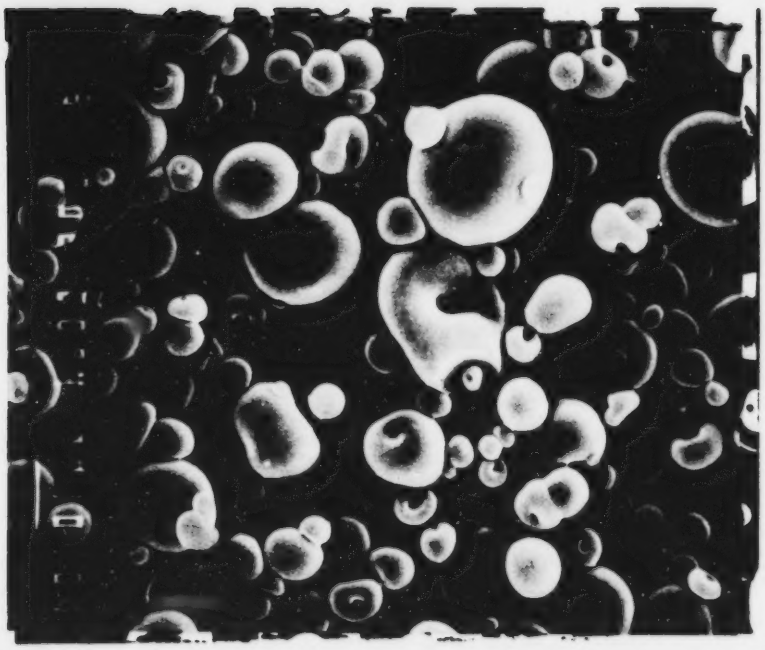


PHOTO S7

SOL 2
Poudre cuite à 550°C

CRIQ

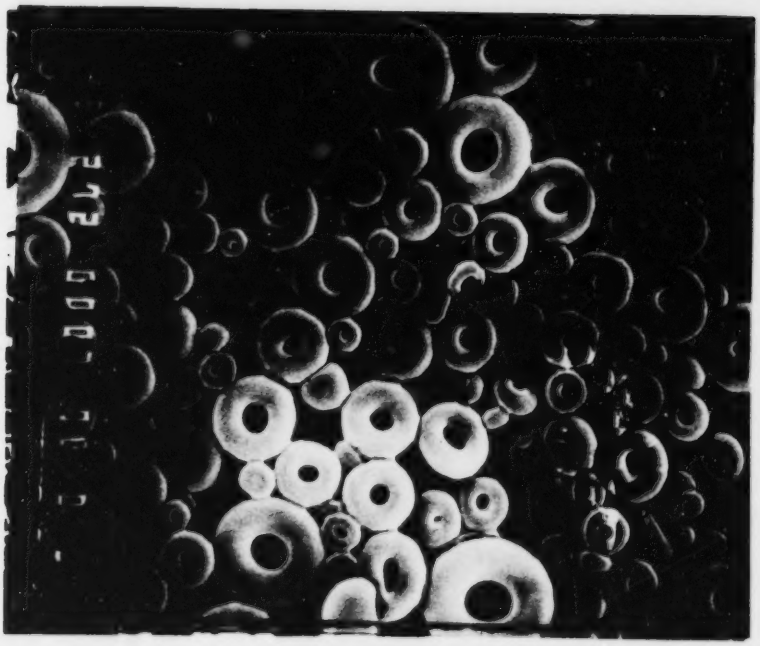


PHOTO S8

SOL 2
Poudre cuite à 550°C

CRIQ

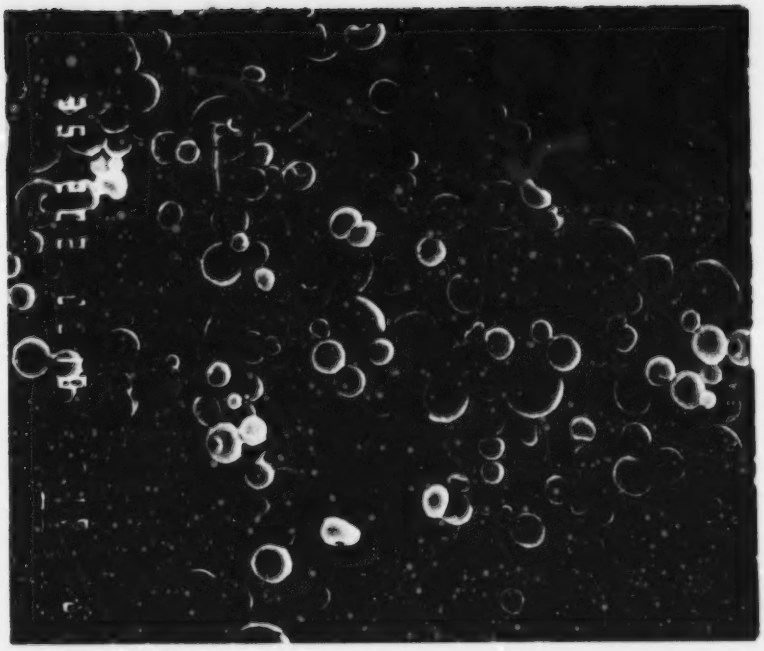


PHOTO S9

SOL 2
Poudre cuite à 550°C

CRIQ

PHOTO S10

SOL 2
Poudre cuite à 550°C

CRIQ

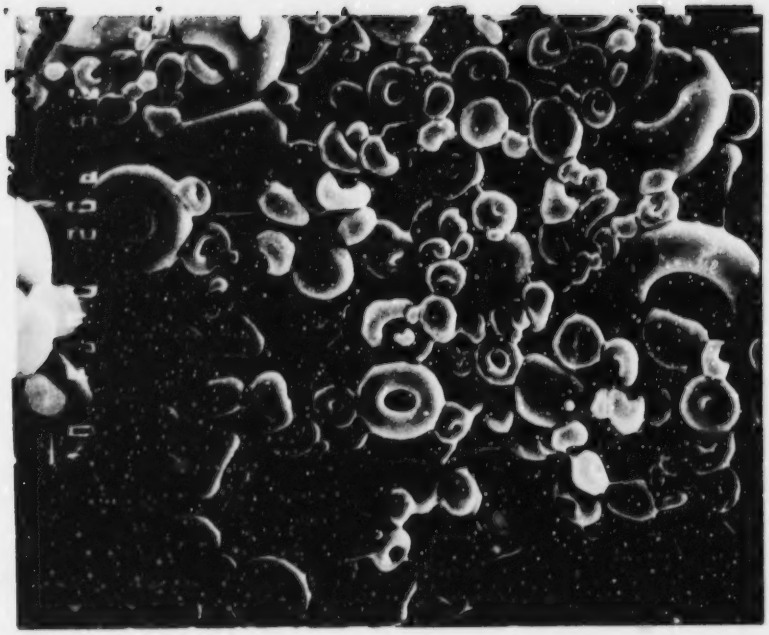


PHOTO S11

SOL 9

CRIQ

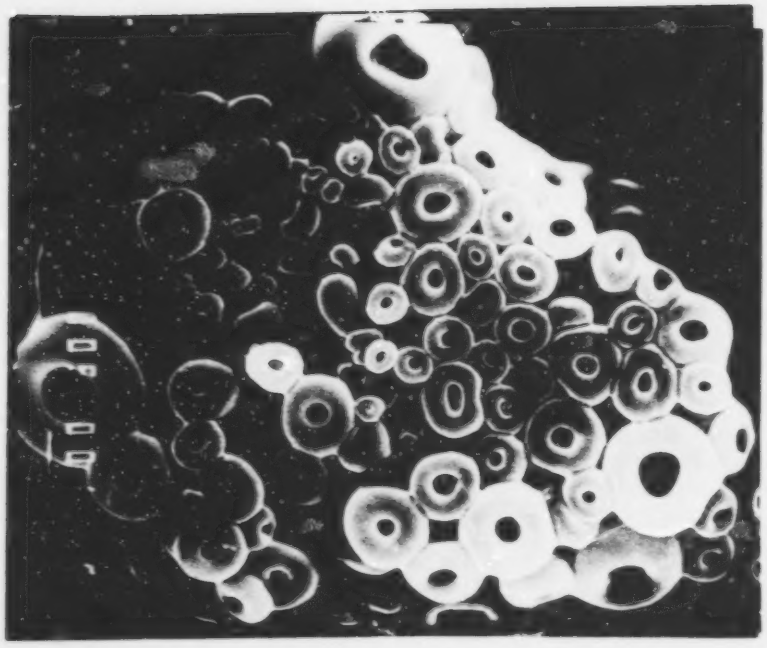


PHOTO S12

SOL 9

CRIQ

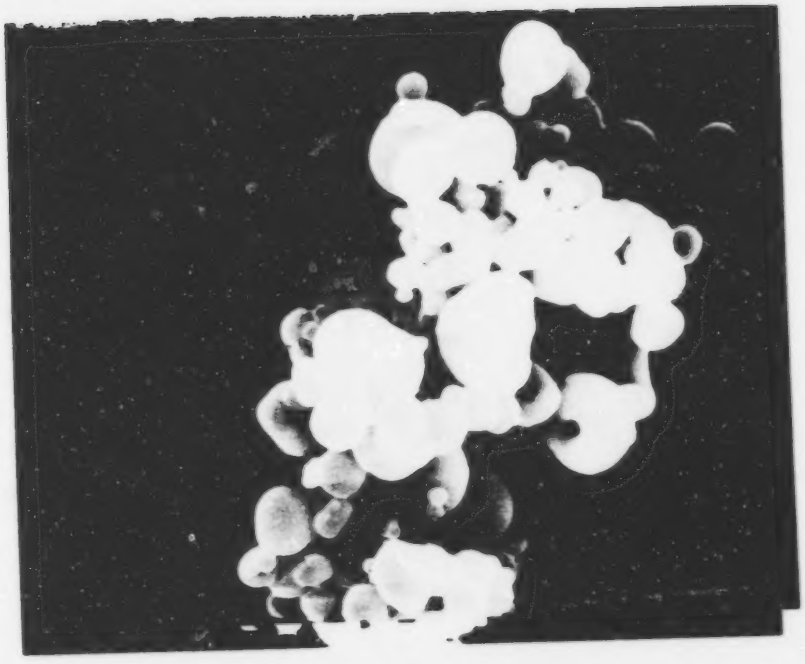


PHOTO S13

SOL 9

CRIQ

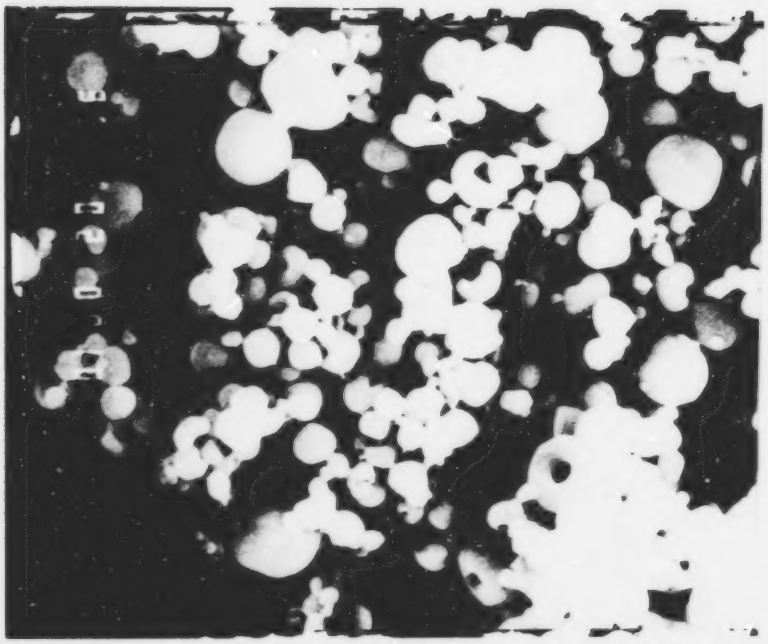


PHOTO S14

SOL 9

CRIQ

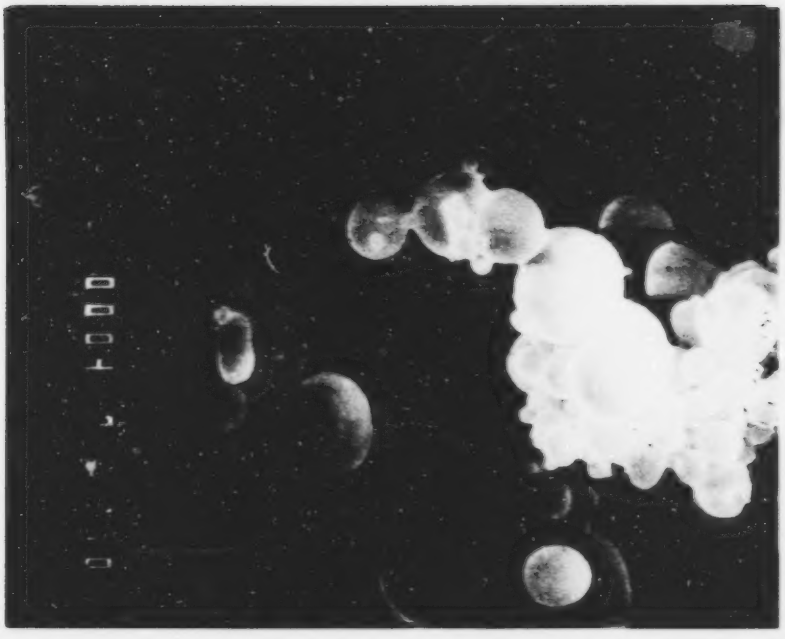


PHOTO S15

SOL 9

CRIQ

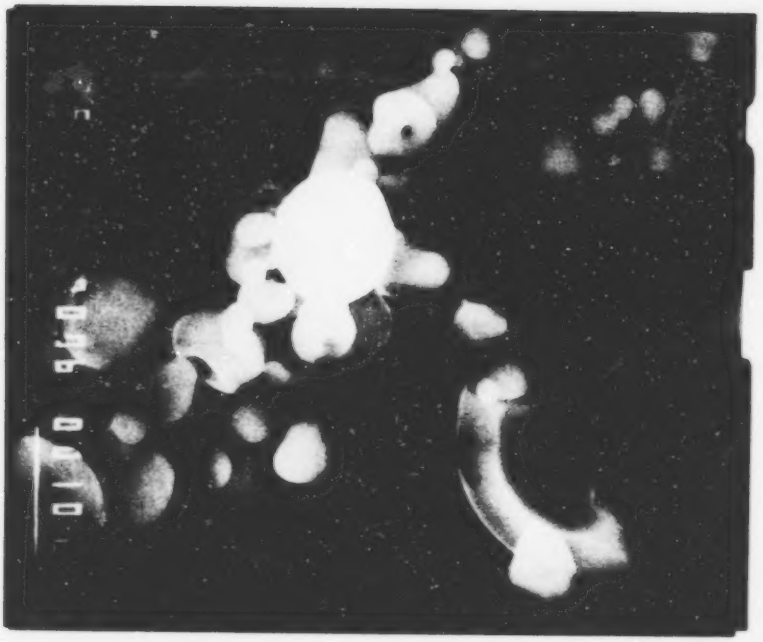


PHOTO S16

SOL 9

CRIQ

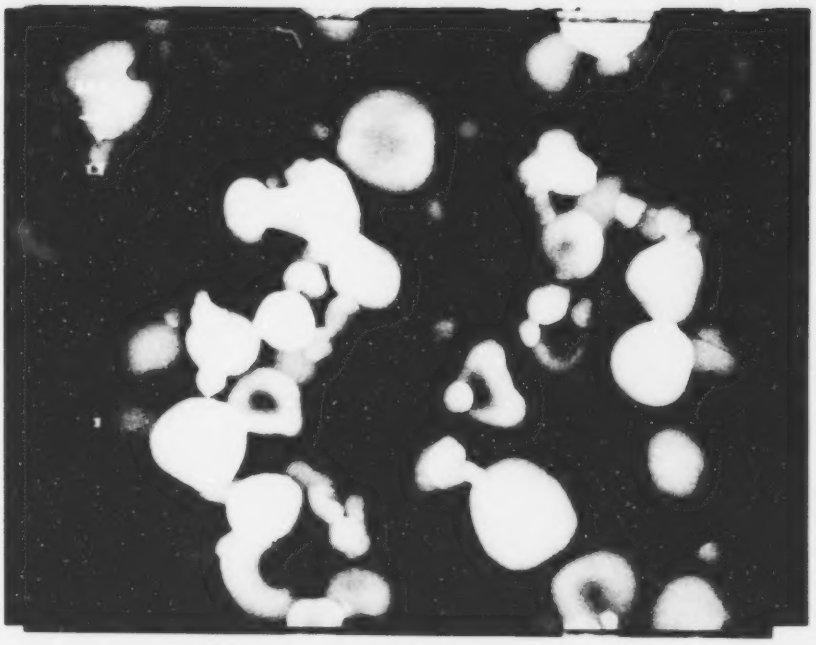
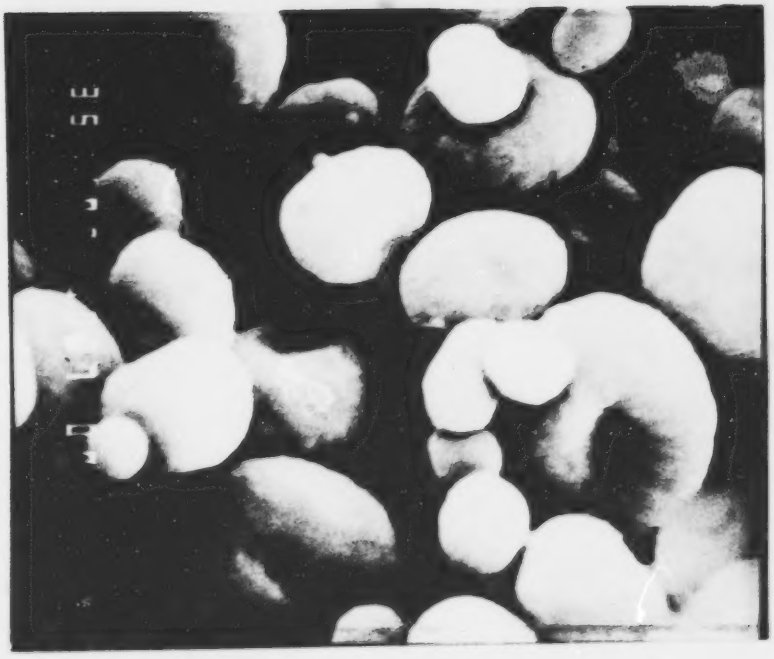


PHOTO S17

SOL 9

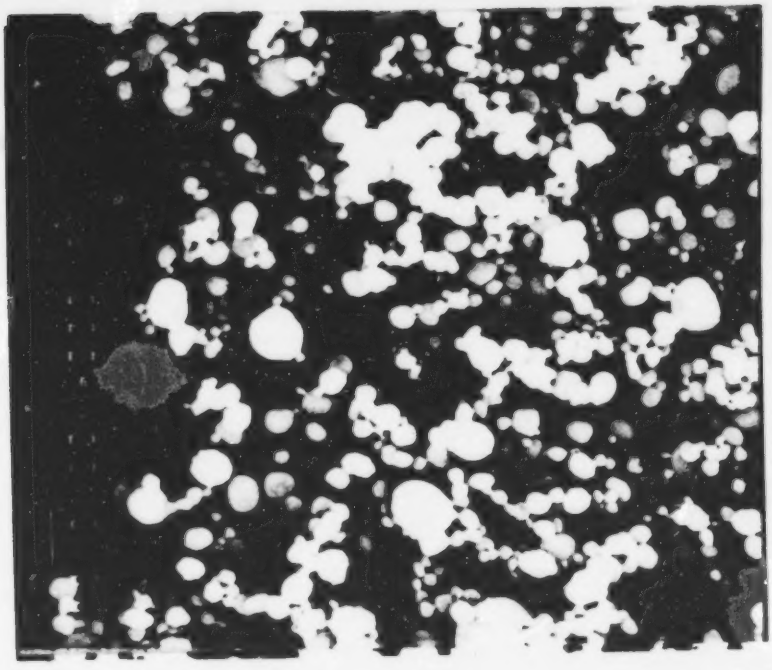
CRIQ

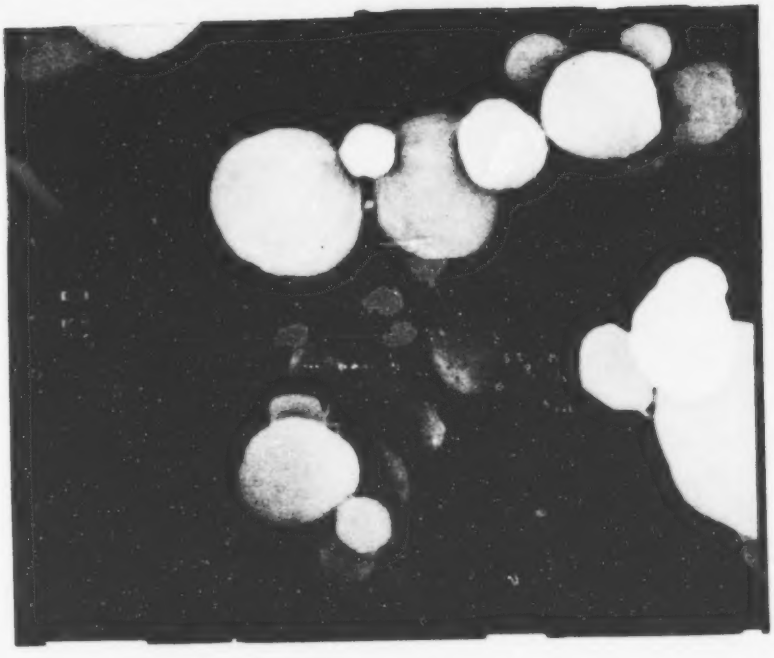


PHOTOS S18, S19

SOL 7

CRIQ

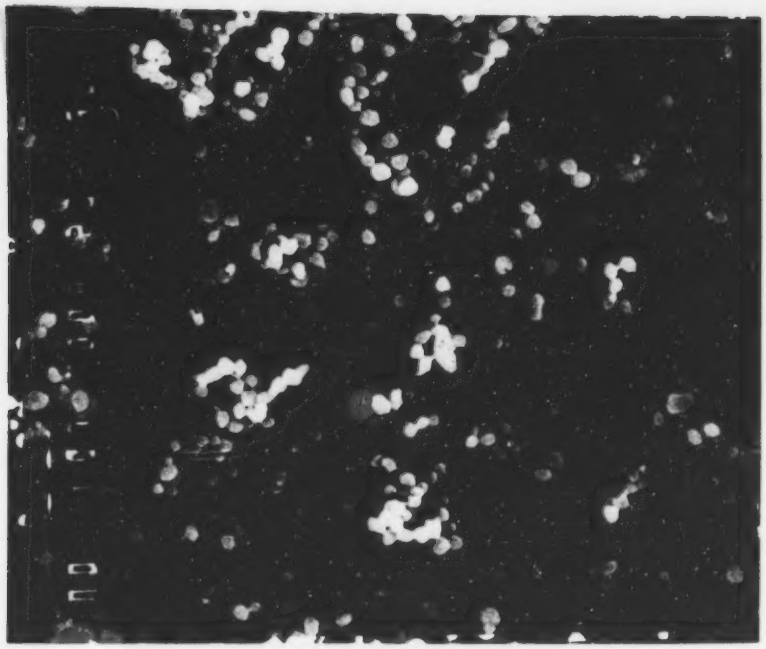


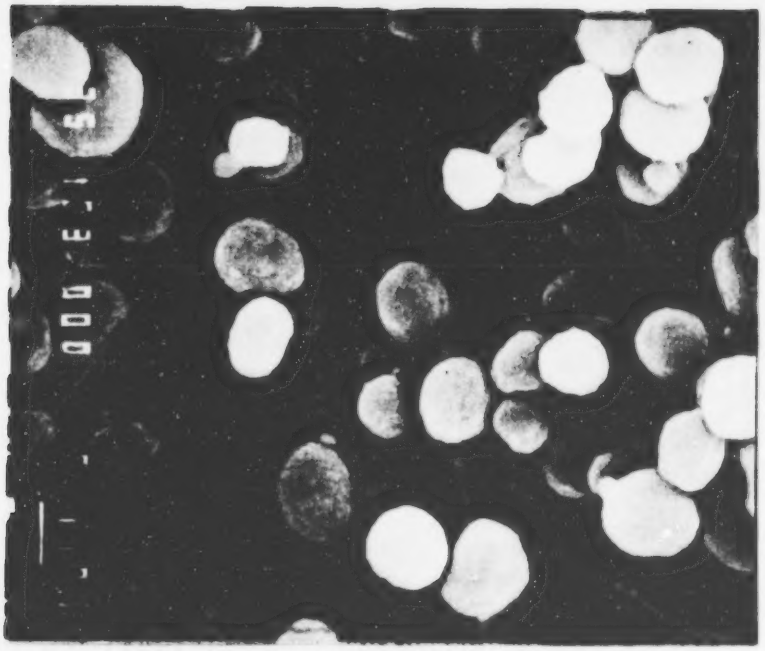


PHOTOS S20, S21

SOL 7

CRIQ





PHOTOS S22, S23

SOL 7

CRIQ

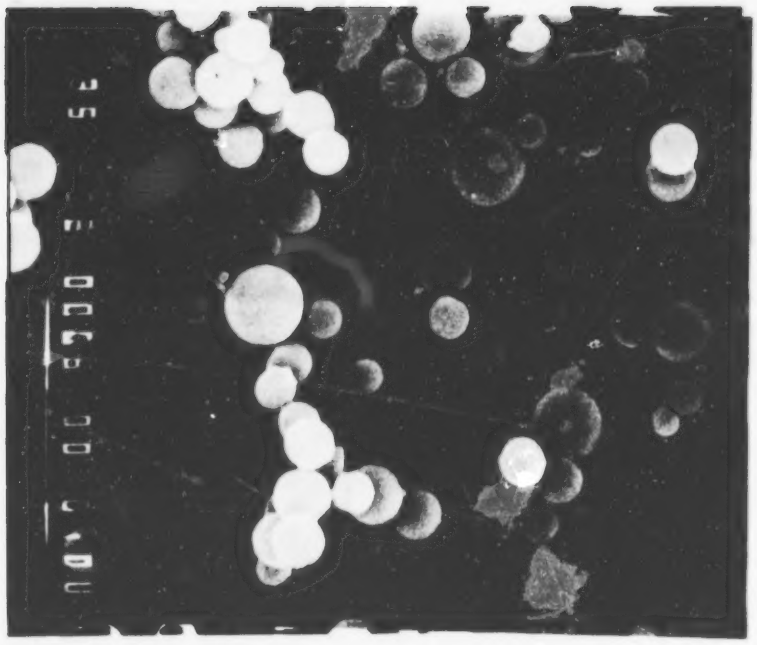


PHOTO S24

SOL 20
Buse ultrasonique

CRIQ

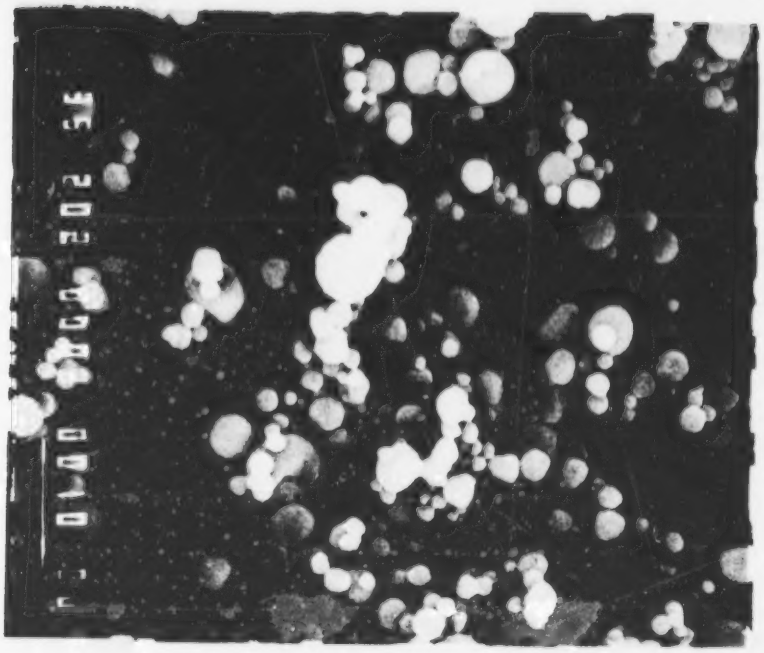


PHOTO S25

SOL 9
Buse ultrasonique

CRIQ

PHOTO S26

SOL 30
Poudre cuite à 450°C

CRIQ

PHOTO S27

SOL 30
Poudre cuite à 450°C

CRIQ

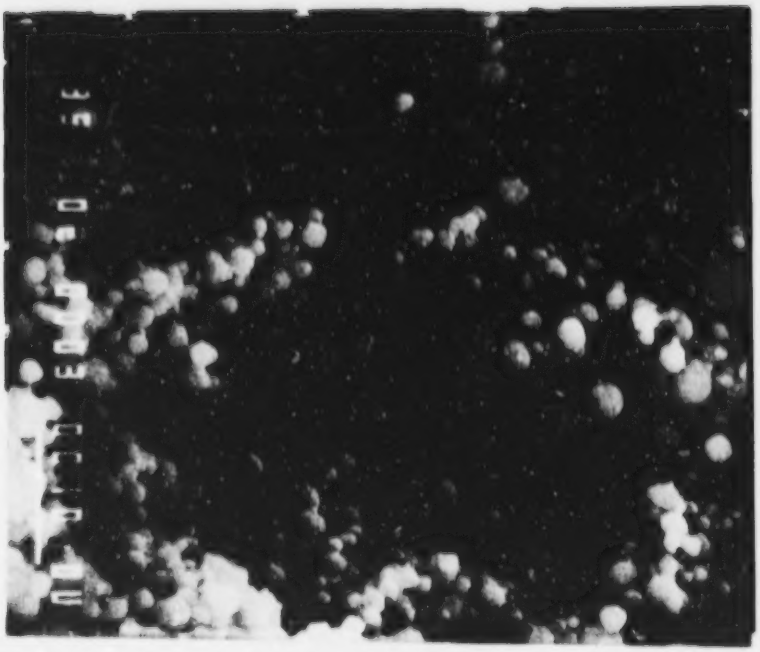


PHOTO S28

SOL 30
Poudre cuite à 450°C

CRIQ

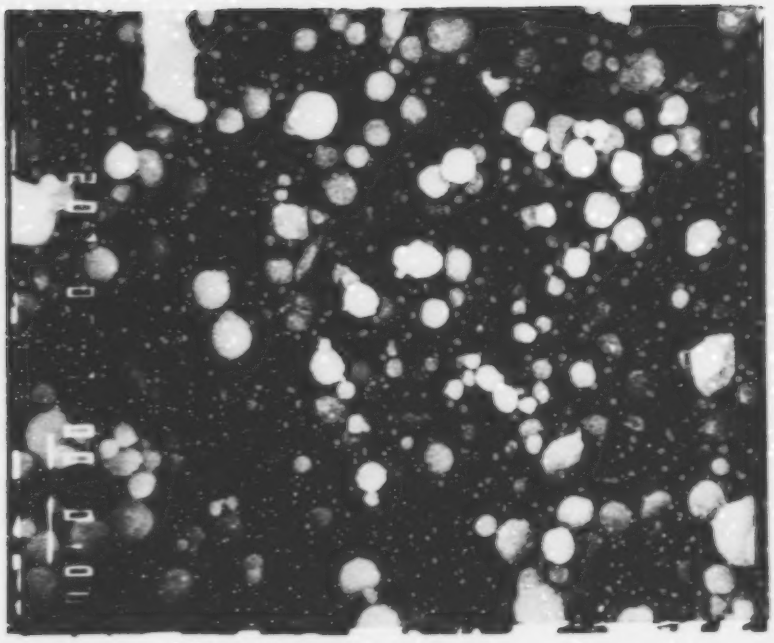


PHOTO S29

SOL 30
Poudre cuite à 450°C

CRIQ

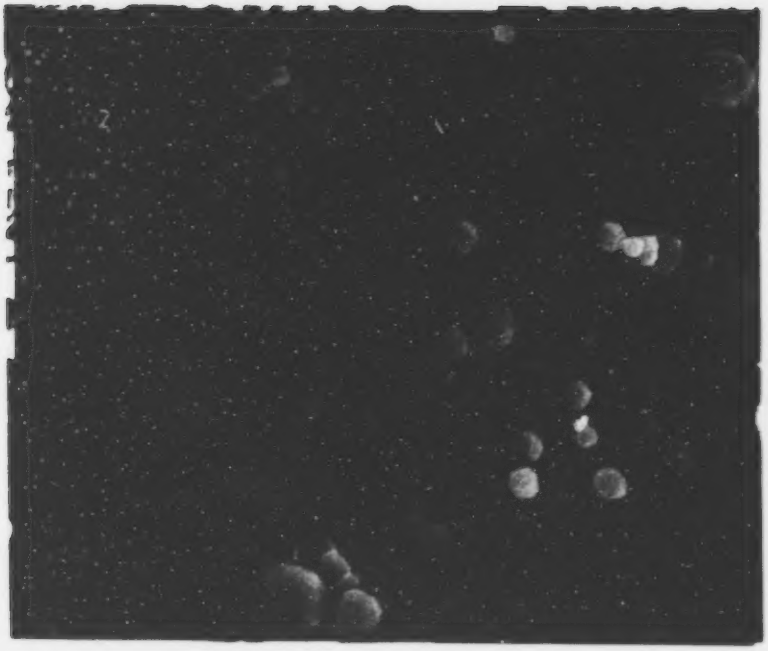


PHOTO S30

SOL 40
Poudre cuite à 450°C

CRIQ

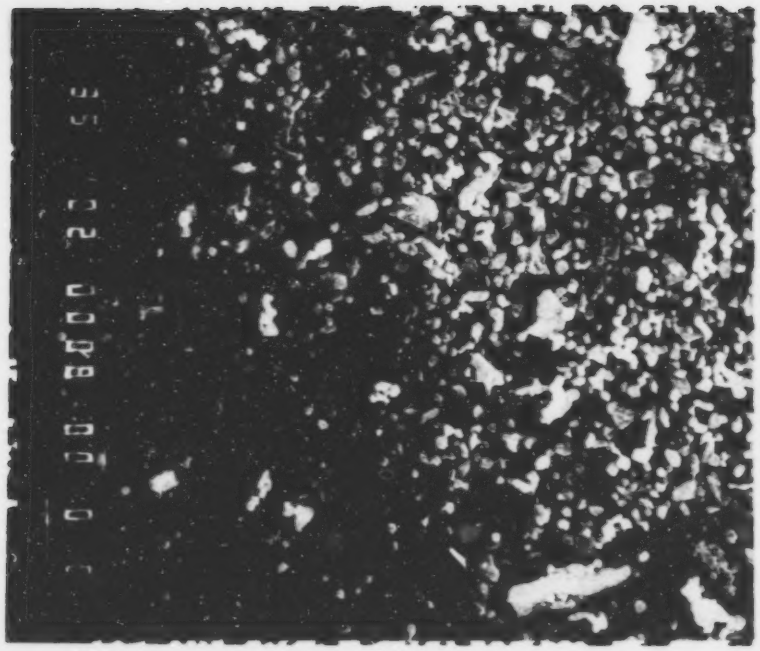
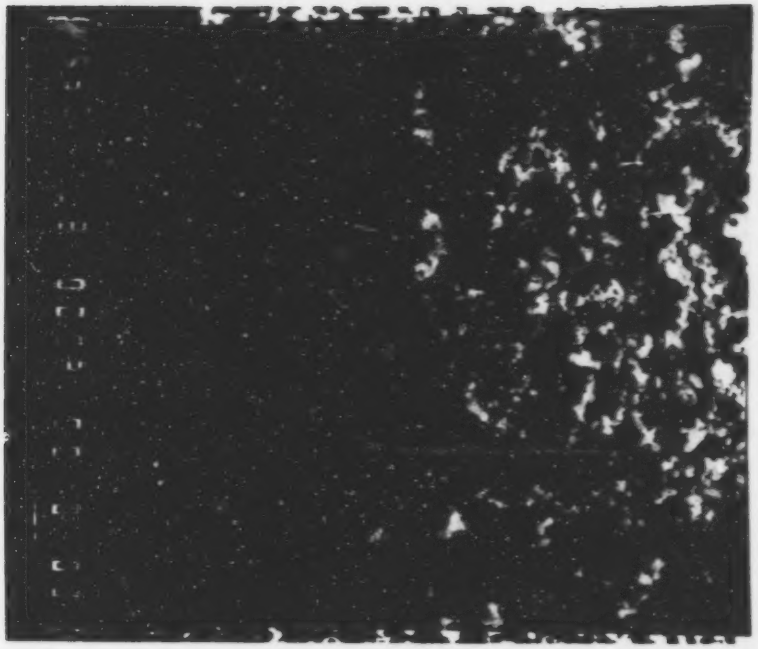
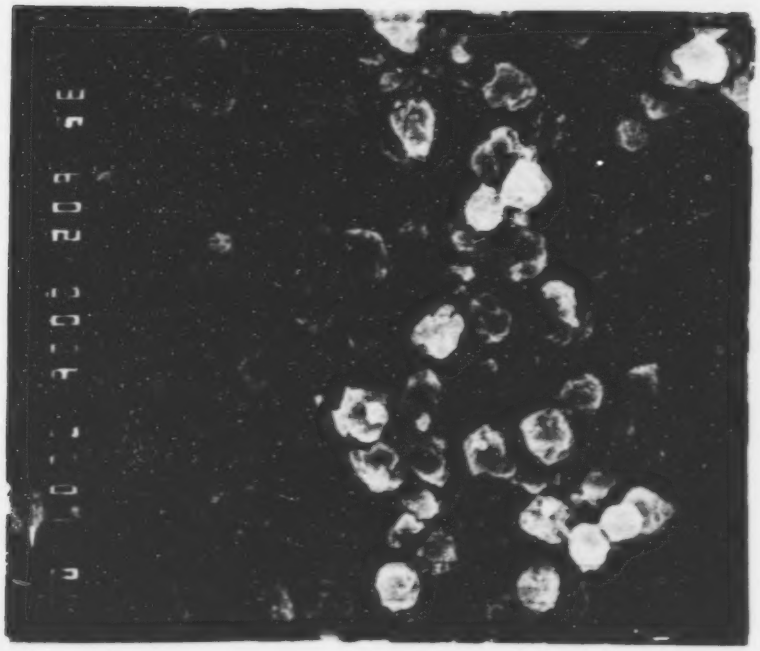


PHOTO S31

SOL 50
Poudre cuite à 400°C

CRIQ





PHOTOS S32, S33

SOL 51
Poudre cuite à 400°C

CRIQ

3.0 TECHNOLOGIE SOL-GEL

3.1 Production de poudres

3.1.1 Objectif

Le principal objectif de ce programme de recherche consistait à essayer de produire des poudres d'alumine, alumine-zircone, alumine-magnésie-zircone, alumine-magnésie, qui soient à la fois très pures, très fines (en-dessous de 1 micron), de distribution granulométrique très étroite (monosized), et dont la morphologie soit sphérique.

3.1.2 Stratégie de recherche

Pour produire une poudre à partir d'une phase liquide homogène, on fait le plus souvent appel à une séquence: précipitation-sédimentation-filtration-séchage. Malheureusement, l'étape de précipitation ne provoque pas, en règle générale, l'apparition de particules sphériques, surtout si les mécanismes de croissance ont assez de temps pour façonner et facetter les particules. On peut toujours essayer de limiter ou de bloquer la phase de croissance, (et c'est d'ailleurs le but que l'on doit s'efforcer d'atteindre quand on désire produire des particules très fines)[1], mais dans ce cas, ce seront les étapes de sédimentation, et surtout de filtration qui poseront des problèmes, (comme, par exemple, dans l'industrie de production de magnésie à partir de l'eau de mer).

Nous avons donc opté pour une démarche très behavioriste qui a consisté à produire un sol, puis à sécher celui-ci en essayant, simultanément, de granuler le produit. Une telle démarche mérite d'être qualifiée de behavioriste car elle contourne et néglige toutes les hypothèses que l'on peut émettre concernant la structure du sol, comme par exemple, celles qui sont exprimées par les questions suivantes: le sol est-il stable? est-il constitué d'une dispersion colloïdale, ou d'un enchevêtrement plus ou moins lâche de chaines polymériques? le séchage crée-t-il vraiment des grains ou ne fait-il que libérer les particules présentes dans le sol? Pour répondre à toutes ces questions, il aurait fallu adopter une démarche très analytique et utiliser tout un ensemble d'appareils de mesure et d'analyse (NMR, IRS, IFTRS, Raman, DTA, etc.), ensemble dont le Centre ne possédait et ne possède encore aucun élément[2].

L'avantage d'une démarche behavioriste est d'axer l'ensemble du travail expérimental sur la production de résultats valables sur le plan technologique, sans trop se soucier de la compréhension scientifique des phénomènes impliqués, et sans essayer d'expliquer - à priori - les causes d'échec[3]. C'est une démarche qui propose une certaine dichotomie entre les progrès scientifique et technologique, et qui recherche plus le savoir-faire que le savoir. Elle est donc toujours confortée par les succès et ne perçoit l'échec que comme l'antithèse de la réussite, et non pas comme sa promesse, ou sa prémisse.

3.1.3 Procédures expérimentales

Après quelques expériences préliminaires dans lesquelles nous avons choisi d'effectuer une hydrolyse et un séchage "naturels" des précurseurs liquides que constituent les mélanges alcoolate-alcool, nous avons retenu, pour les expériences de production de poudre, une procédure qui combinait une hydrolyse rapide et un séchage "forcé". Cette procédure peut être résumée par un algorithme assez complexe que nous présentons à la page suivante (fig. 3.1), et dont nous allons ci-dessous détailler chacun des éléments.

A - Solutions #1 et #2: En général, et si l'on s'en tient aux données publiées dans la littérature, ces solutions devraient respectivement être constituées d'un mélange alcoolate-alcool, et d'un mélange alcool-eau. Toutefois, l'expérience acquise au cours de ce projet nous a très vite démontré que l'alcool n'était pas vraiment nécessaire. Nous avons ainsi atteint une conclusion similaire à celle de D. AVNIR et V.R. KAUFMAN, lesquels donnaient pour titre à leur publication la plus récente (1987): "Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process" (3.1). Les deux principaux avantages que procure l'utilisation d'alcool sont les suivants: tout d'abord, quand on travaille à l'air libre, l'utilisation d'une solution alcoolate-alcool permet d'atténuer l'hydrolyse causée par l'exposition à l'humidité atmosphérique. D'autre part, la dilution dans l'alcool diminue de beaucoup la viscosité de l'alccolate et rend ainsi les manipulations et les dosages plus faciles.

SOLUTION #1 SOLUTION #2

MELANGE

AJOUT D'ACIDE

DRAINAGE DU LIQUIDE SURNAGEANT

ETUVAGE

AJOUT DE SOLVANT

MELANGE

EVAPORATION

DISPERSION - DILUTION

ATOMISATION - SECHAGE

CALCINATION

CARACTERISATION

FIGURE 3.1

ALGORITHME SUIVI POUR LA PRODUCTION DE POUDRES

B - Mélange: La solution #1 a toujours été introduite dans la solution #2[4]. Cette opération était toujours effectuée assez lentement et alors même que la solution #2 était agitée très violemment. Pour créer cette agitation nous avons successivement employé quatre agitateurs très différents quant à leur mode d'agitation et leur vitesse de rotation. Un agitateur du type "homogénéisateur" est celui qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats et que nous avons donc utilisé pour la majorité des expériences. En créant des turbulences au sein de la solution #2 on cherchait à favoriser l'établissement d'un contact intime entre les molécules d'alcoolate et les molécules d'eau, et à favoriser le phénomène de germination au détriment de la croissance. Soulignons qu'en ce qui concerne les proportions relatives des solutions #1 et #2, nous avons toujours suivi d'assez près les recommandations de B.E. YOLDAS en utilisant un fort excès d'eau, (avec un rapport molaire alcoolate/eau d'environ 1/100, alors que selon la stoechiométrie de la réaction d'hydrolyse un rapport de 1/3 serait suffisant)[5]; nous avons également toujours utilisé de l'eau chaude (à 75-80°C) afin d'obtenir un sol stable.

C - Ajout d'acide: Cet ajout a pour but de stabiliser le sol en modifiant la charge électrostatique des particules. L'acide que nous avons le plus fréquemment employé était l'acide chlorhydrique, HCl[6]. Mais s'il est indubitablement très utile de stabiliser le sol quand on désire fabriquer un gel, l'addition d'acide n'exerce plus une fonction aussi évidente quand on

cherche à produire une poudre, et nous avons donc éliminé cette opération dans plusieurs de nos expériences.

D - Drainage du liquide surnageant: la présence de ce liquide a sans doute constitué la principale source de frustration de ce projet car elle était souvent inattendue, et demeure encore inexplicable. B.E. YOLDAS ne mentionne aucune séparation de phases et J. PHALIPPOU a même écrit (comme une mise en garde) que: "le produit doit rester homogène et aucune floculation, décantation ne doit avoir lieu. Le gel occupe l'ensemble du volume de la solution primitive"(3.2). Ce phénomène est-il causé par une synérèse tout à fait naturelle? Nous en doutons car, dans la plupart des cas où ce phénomène se produisait, la séparation en deux phases était très rapide et la phase colloïdale n'était visiblement pas encore gélifiée. Est-ce là un effet de la lacune de miscibilité qui existe dans le système 2-butanol-eau? Cela est possible mais pas dans tous les cas. Ainsi, par exemple, l'hydrolyse d'un mélange alcoolate-alcool contenant (en poids) 30 parties d'alcool pour 1 partie d'alcoolate et ayant une masse totale de 310 g devrait générer, lorsqu'elle est effectuée dans 200 mL d'eau, (en en négligeant les pertes causées par l'évaporation), une solution à 61% de 2-butanol, solution qui est donc (par sa composition) très proche du solvus du diagramme 2-but.-eau (à 63,5%). Or, nous avons observé, pour cette expérience, la présence d'environ 150 mL de liquide surnageant. Faut-il donc supposer que cette démixion apparente n'est que l'effet d'une floculation,

et que cette floculation serait accélérée par la présence d'ions métalliques[7] (provenant, par exemple des pales ou des lames de l'agitateur)? Ne disposant pas d'un processus expérimental discriminatoire, il nous est impossible de répondre à cette question. Nous nous bornerons ici à remarquer que nous n'avons jamais eu de problèmes de démixion lorsque la solution #1 était constituée d'alcoolate pur[8].

E - Etuvage: L'étuvage est une opération indispensable quand on cherche à obtenir un gel mais, pour la fabrication d'une poudre, l'utilité de cette étape peut-être (et a été) parfois remise en cause. Afin de minimiser les pertes par évaporation, la plupart des sols ont été conservés dans des bocaux fermés hermétiquement.

F - Ajout de solvant: avant l'évaporation, nous avons ajouté de l'alcool isopropylique au produit afin de faciliter l'élimination de l'eau. Ce type d'alcool a été préféré à beaucoup d'autres car il est totalement miscible avec l'eau[9].

G - Evaporation: cette opération a été effectuée dans un évaporateur de type ROTAVAPOR. Le ballon contenant le produit à sécher était légèrement chauffé à l'aide d'un bain-marie (jusqu'à 100°C). Une rotation lente du ballon assurait l'homogénéité de la température alors qu'un vide partiel, créé par une trompe à eau, permettait de faciliter l'évacuation des vapeurs d'eau et de solvant.

H - Dispersion - Dilution: que le produit de l'évaporateur soit sous la forme d'un solide ou d'un liquide très visqueux, il ne pouvait pas être introduit tel quel dans l'atomiseur-séchoir. Il fallait auparavant le disperser, le dissoudre, ou le diluer[10] dans un fluide porteur. Afin de minimiser les problèmes de manipulation et les risques d'endommagement du matériel, ce fluide a toujours été de l'eau pure.

I - Atomisation-séchage

L'utilisation d'un atomiseur-séchoir à la suite de l'évaporateur n'a pas été l'effet d'une logique technologique très stricte mais a eu pour seul but d'essayer d'obtenir, par ce dernier procédé, une poudre convenable, lorsque le produit de l'évaporateur ne satisfaisait pas nos critères de qualité. Comme nous l'avons déjà souligné, le paramètre le plus important était la morphologie de la poudre. L'évaporateur ne produisait souvent que des paillettes ou des grains irréguliers alors que l'atomiseur-séchoir permettait d'obtenir plus facilement des particules sphériques.

3.1.4 Résultats et discussions

3.1.4.1 Essais d'hydrolyse et de séchage

A - Hydrolyse et séchage "naturels"

Les premières expériences ont porté sur l'hydrolyse de mélanges alcoolate d'aluminium-alcool et sur le séchage

des produits obtenus. Nous voulions ainsi déterminer la nature et la structure des produits qui peuvent être obtenus par la technique la plus simple que l'on puisse imaginer, i.e. l'hydrolyse "naturelle" à l'air libre.

L'hydrolyse a donc été effectuée dans des plats de pétri, protégés des poussières, et exposés pendant au moins une journée (en général, 2 jours)[11] à l'atmosphère du laboratoire; atmosphère dont le degré d'humidité pouvait varier entre 17 et 41% sur une période de quelques jours. La surface exposée à l'air était d'environ 70 cm^2 et la masse de solution utilisée était fonction du degré de dilution de l'alcoolate (car on cherchait toujours à obtenir, après séchage, une quantité de poudre suffisante pour rendre très faibles (sinon négligeables) les erreurs dues aux manipulations et à la pesée). Rappelons que cette technique d'hydrolyse est la seule qui soit employée pour la production de couches minces.

Le séchage a été réalisé à diverses températures entre 300 et 750°C. Le temps de maintien à ces températures était de 5 mn, mais il faut tenir compte du fait que l'échantillon était présent dans le four pendant les périodes de montée en température et de refroidissement, si bien qu'il était exposé environ 1 heure à des températures supérieures à la température ambiante.

Les principales observations et conclusions que nous pouvons tirer de cette série d'expérience sont les suivantes.

a - Hydrolyse:

La perte de masse causée par l'hydrolyse est moins grande que la perte théorique calculée selon l'équation:

$$Al(OC_4H_9)_3 + 3H_2O \quad Al(OH)_3 + 3C_4H_9OH$$
$$245,98\ g \qquad 77,98\ g$$

Perte théorique de 68,3% masse (en supposant que tout l'alcool s'évapore à température ambiante).

De plus, la différence entre les pertes observées et théoriques diminuent lorsque le degré de dilution augmente. Le tableau suivant résume cette tendance (tableau 3.1) et le graphique qui l'accompagne illustre bien l'effet de la dilution (figure 3.2)

TABLEAU 3.1
PERTE DE MASSE PAR HYDROLYSE A L'AIR DES MELANGES ALCOOLATE-ALCOOL

Proportions alcoolate:alcool (masse)	Nombre d'échantillons	Perte (% masse) moyenne	
		observée	théorique
1:0	10	61,1	68,3
1:3	5	90,6	92,1
1:5	10	93,8	94,8
1:10	6	96,5	97,1
1:20	5	98,1	98,5

CRIQ

Pour expliquer le fait que l'hydrolyse provoque une perte de masse inférieure à la perte théorique, on peut supposer, soit qu'une certaine quantité de liquide est demeurée emprisonnée dans l'échantillon, soit que la molécule d'alcoolate qui participe à la réaction est plus complexe et plus riche en aluminium que celle que nous avons prise pour décrire la réaction d'hydrolyse[12]; (ainsi, par exemple, si on considère la chaîne hypothétique R_2-Al-O-Al-R_2, on obtient par hydrolyse une perte théorique de 56,9%).

Ces deux hypothèses sont très intéressantes pour les raisons suivantes. La première, parce qu'elle est en accord avec les observations que nous avons pu faire (au MEB) sur la structure et la morphologie des produits obtenus. En effet, nous avons cru remarquer[13] que l'accroissement de la dilution augmentait la probabilité d'obtenir une poudre très fine; par contre, l'hydrolyse de l'alcoolate pur provoquait la formation d'une structure assez grossière. Pour comprendre comme une telle structure peut retenir une certaine quantité de liquide[14], il faut tenir compte des faits suivants:

- un amas de podure fine possède, en général, des pores très fins et sa capacité de rétention de liquide (par capillarité) devrait donc être très élevée;
- le fait qu'il n'y ait pas de corrélation positive entre la finesse de la structure et la différence entre les pertes théoriques et observées démontre que l'hypothèse d'une adsorption de molécules d'eau ou d'alcool doit être éliminée.

CRIQ

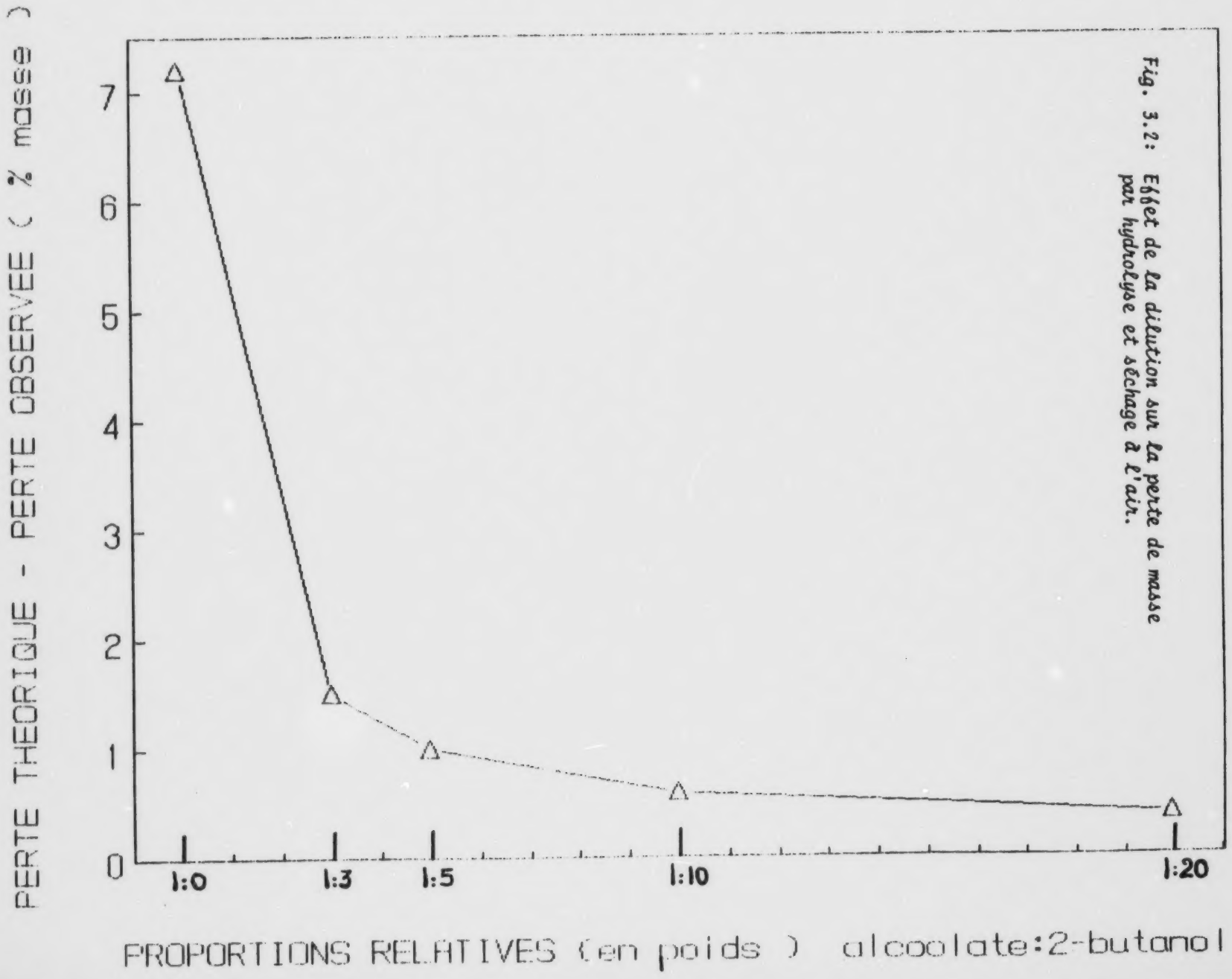


Fig. 3.2: Effet de la dilution sur la perte de masse par hydrolyse et séchage à l'air.

Le liquide serait donc emprisonné, non pas sous la forme liquide, mais sous une forme moléculaire au sin même du gel, sa vitesse de diffusion ne lui ayant pas permis de sortir des particules les plus grosses (formées par la fragmentation concomitante au retrait).

La seconde hypothèse est également intéressante parce qu'elle nous ramène au problème de la structure des alcoolates liquides et à la possibilité de condensation. Malheureusement, cette hypothèse est en désaccord avec les travaux de R.C. MEHROTRA (3.5), lequel a démontré qu'il existe une certaine forme d'association moléculaire dans les alcoolates d'aluminium, mais que cette association n'est pas une polymérisation, et ne pourrait donc pas expliquer les différences que nous avons observées. Nous reproduisons ci-dessous deux structures des alcoolates d'aluminium (fig. 3.3).

En résumé, nous croyons que la dilution d'un alcoolate dans un alcool accroît considérablement la possibilité d'obtenir des poudres fines lors d'une hydrolyse à l'air libre. Puisque nous savons, par ailleurs, que cette technique d'hydrolyse permet d'obtenir des films minces homogènes et uniformes, il semble bien que ce n'est pas la dilution elle-même qui soit la cause principale de ce phénomène, mais plutôt ses effets, comme par exemple, un abaissement de la viscosité, un accroissement de la convection naturelle dans la masse liquide et, globalement, un taux de germination plus élevé.

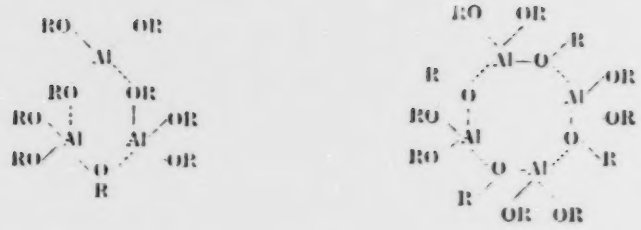


FIGURE 3.3

ASSOCIATIONS MOLECULAIRES DANS
L'ALCOOLATE D'ALUMINIUM

b - Séchage et calcination:

Nous reproduisons ci-dessous (fig. 3.4) une courbe typique de séchage. En première approximation, et sans tenir compte des produits intermédiaires, nous pouvons supposer que le séchage total correspond à la déshydratation exprimée par l'équation suivante:

$$2\ Al(OH)_3 \quad Al_2O_3 + 3H_2O$$

équation à laquelle correspond une perte de masse de 34,6%.

Le graphique suivant (fig. 3.5) montre l'évolution de la perte de masse (à 700°C) en fonction du degré de dilution de l'alcoolate. La forme de la courbe obtenue est en parfait accord avec les résultats précédents et démontre encore une fois l'effet bénéfique de l'utilisation d'un solvant. En négligeant l'étape d'hydrolyse, et en calculant une perte de masse globale (qui correspondrait d'ailleurs à la perte obtenue par pyrolyse de l'alcoolate) on obtient une perte observée très proche de la valeur théorique (78,6 cf. 79,3% pour l'alcoolate pur)[15].

De façon quelque peu surprenante, tous les produits obtenus après séchage (et même apres 5 heures à 750°C) étaient presque totalement amorphes.

CRIQ

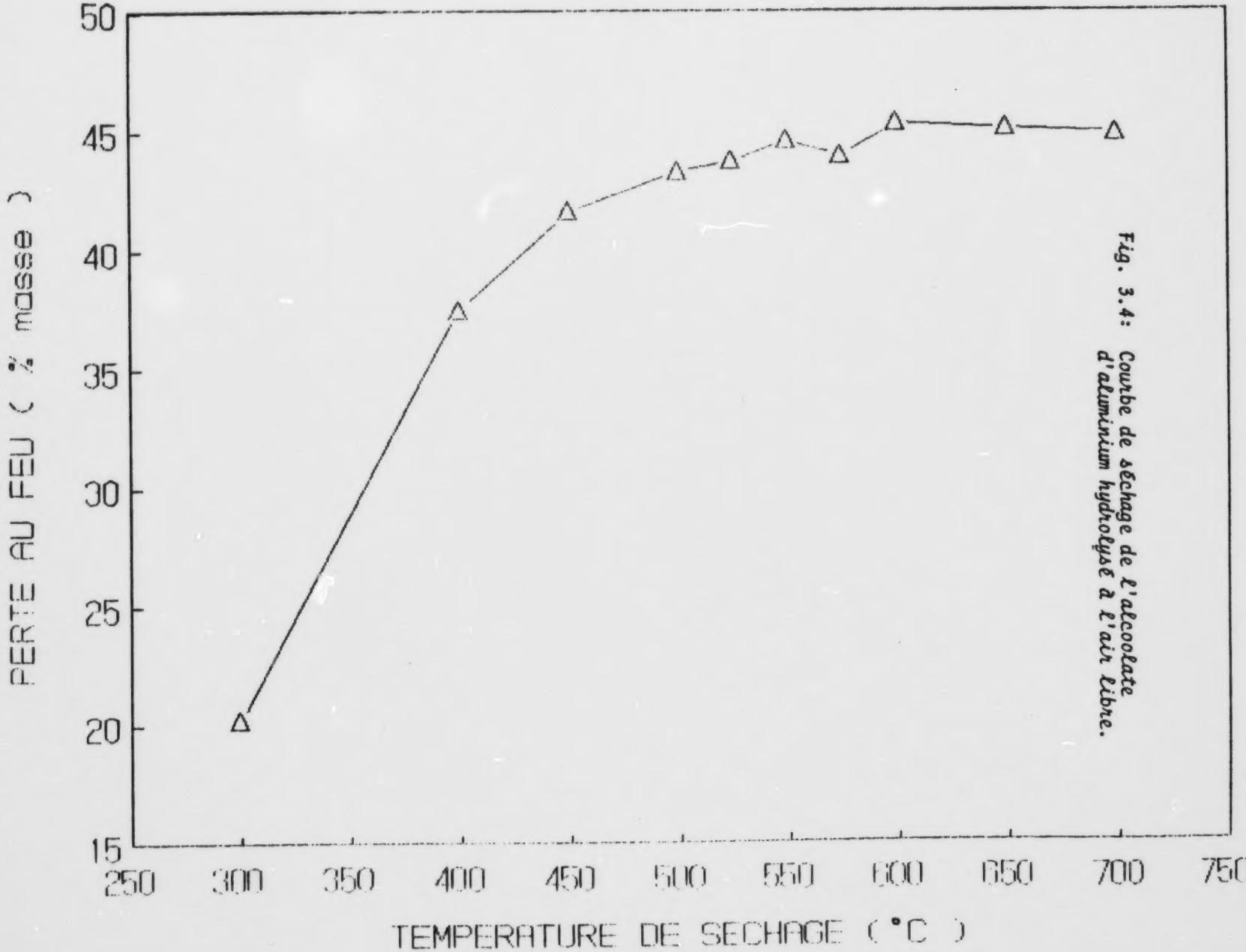


Fig. 3.4: Courbe de séchage de l'alcoolate d'aluminium hydrolysé à l'air libre.

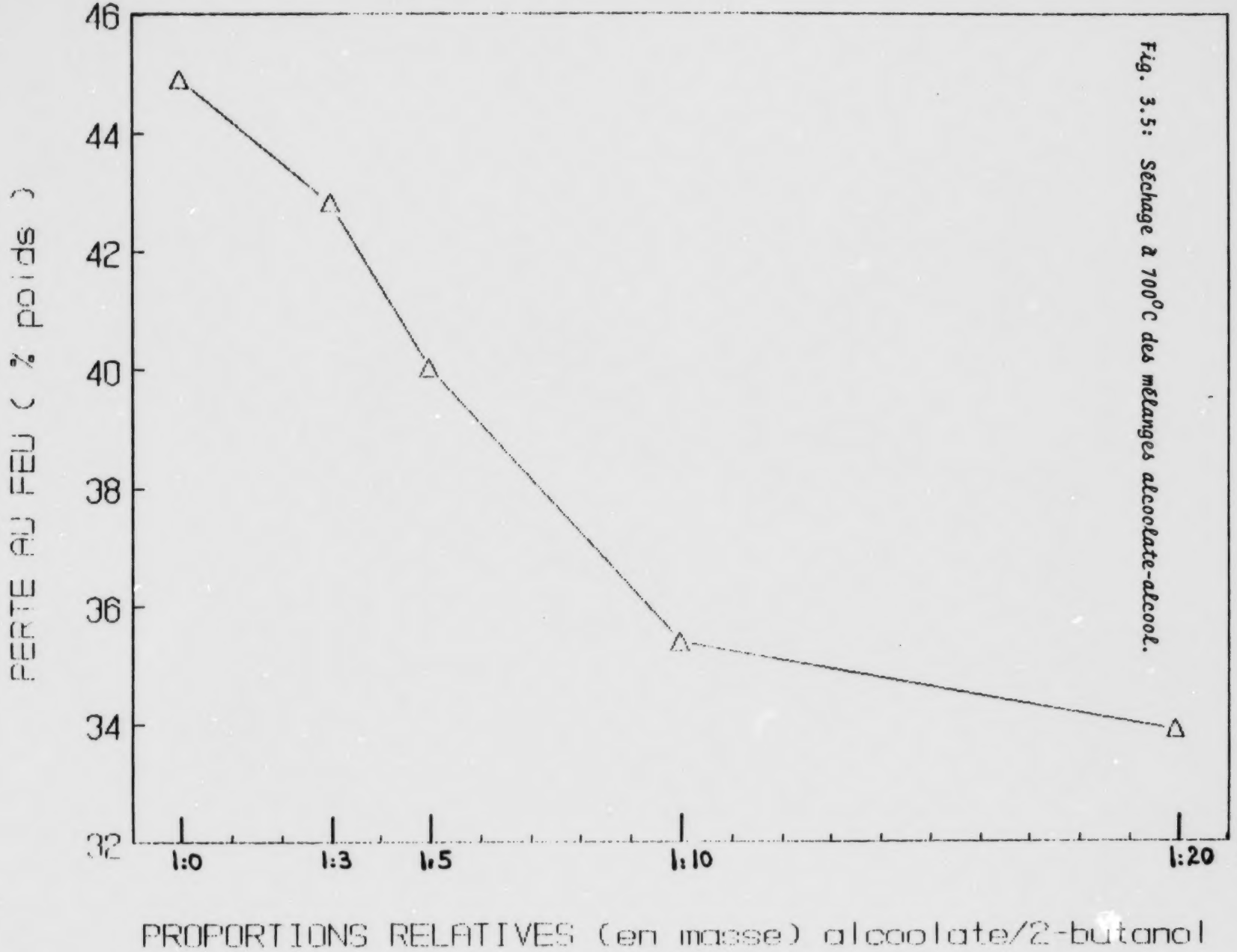


Fig. 3.5: Séchage à 700°C des mélanges alcoolate-alcool.

B - Séchage à l'évaporateur

Comme en témoigne la photographie #E.1 l'utilisation de l'évaporateur produit, au mieux, des poudres aux grains irréguliers et, très souvent, ne produit que des "blocs" dont les dimensions atteignent plusieurs millimètres, voir même quelques centimètres. Ces blocs ne sont pas des agglomérats qui rassembleraient un certain nombre de petits grains très fins mais plutôt des granulats, des monolithes aux formes imprécises, probablement formés par la fragmentation d'un gel relativement sec[16] et fragile. Le mouvement de rotation dont est animé le ballon de l'évaporateur provoque le broyage autogène et l'attrition de ces blocs, et favorise quelque peu la génération d'une poudre qui demeure toutefois grossiere et non sphérique (photos E.2, E.3, E.4).

La formation de ces blocs se produit de la façon suivante. Sous l'effet du chauffage et du vide partiel, le sol introduit dans le ballon s'épaissit en quelques minutes et tapisse, tout à coup, toute la surface interne du ballon lorsque sa viscosité atteint une valeur critique[17]. Toute évaporation subséquente favorise la gélification de cette couche assez fine qui, par la suite, se fissure (à cause du retrait) et s'écaille pour former des blocs irréguliers qui se rassemblent dans le fond du ballon. Si la dessication est poussée plus avant, ces blocs de gel deviennent de plus en plus durs et ne pourront bientôt plus être dissous (ou dispersés) dans l'eau, même avec l'aide d'un agitateur.

CRIQ

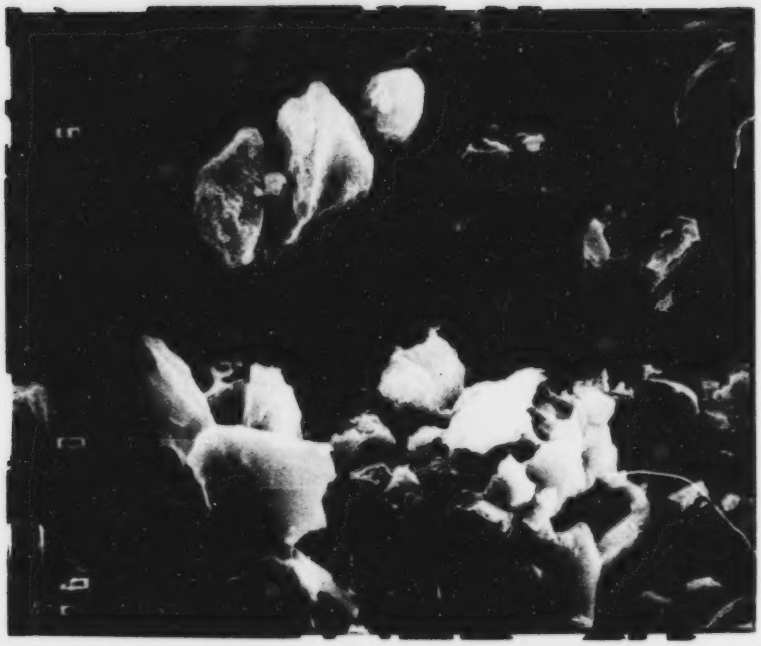


PHOTO E.1

On remarque le caractère anguleux
des grains et la distribution granulométrique
qui semble très large

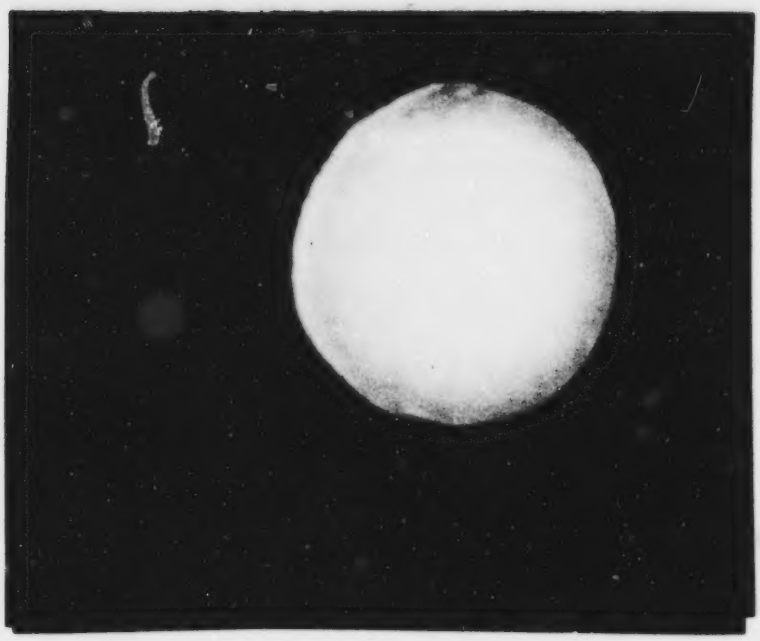


PHOTO E.2

On voit ici un des très rares grains sphériques que l'on retrouve parmi les grains anguleux. A cause de leur petitesse, ces grains sont entraînés par les vapeurs dans la colonne de condensation, et ensuite amenés par le film liquide vers le ballon qui recueille le solvant

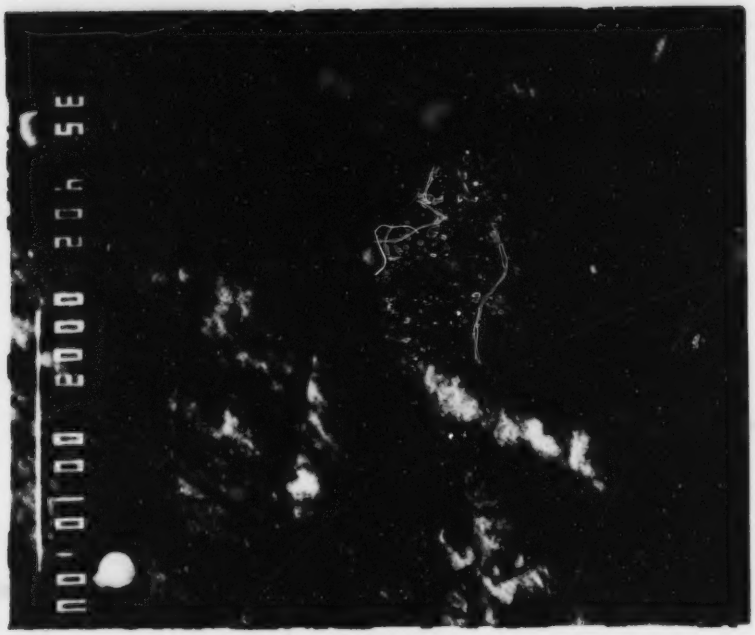


PHOTO E.3

Sur cette photo, on distingue trois petites particules sphériques qui ont pu être recueillies après filtrage du solvant (provenant de la condensation des vapeurs). On remarque en particulier la forme sphérique et la petitesse de ces particules, (substrat: papier filtre, 0,1 micron)

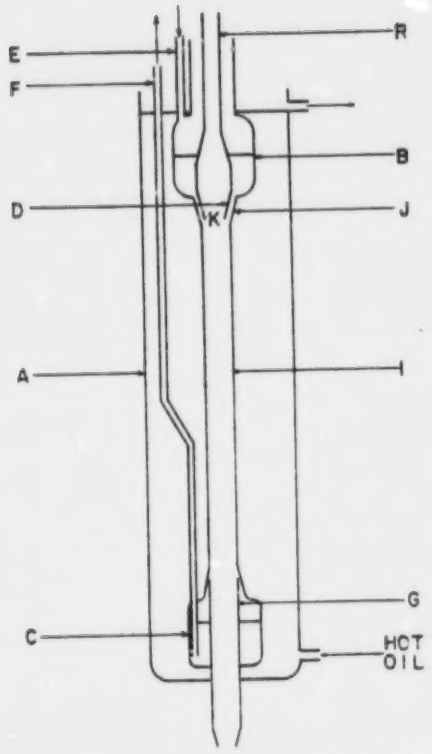
PHOTO E.4

Vue globale du produit de l'évaporateur

Ainsi, nous n'avons jamais obtenu une "bonne" poudre en utilisant seulement un évaporateur. Est-ce là un effet d'un plan d'expériences trop étroit et trop limité? Cela est toujours possible, car le nombre de paramètres que l'on peut contrôler est relativement grand (il faut inclure, parmi ceux-ci, les conditions de fabrication et d'entreposage du sol), mais nous n'en sommes pas convaincus. Pour produire une bonne poudre avec un évaporateur, il faudrait que l'évaporation n'agisse que pour éliminer un fluide "porteur" et libère ainsi, peu à peu et sans les agglomérer, les particules préexistantes (qui devront alors être assez grosses pour que leur organisation en gel soit impossible)[18].

Un autre défaut de l'évaporateur, (assez évident dans le commentaire qui accompagne les photographies ci-dessus), réside dans le fait que les particules les plus fines sont entraînées par le courant gazeux de la trompe à eau. Le fait que ces particules soient sphériques semble indiquer que leur mode de formation est différent de celui des blocs et fait peut-être appel à une condensation en phase vapeur. Ce phénomène mériterait d'être exploré davantage, et n'est pas sans évoquer la méthode inventée par le groupe de E. MATIJEVIC en 1970 pour former des particules colloidales en faisant réagir un aérosol d'alcoolate avec de la vapeur d'eau. Nous reproduisons ci-dessous (fig. 3.6) un schéma de la pièce maîtresse de leur équipement, pièce dont la fonction est de générer un film continu de liquide; l'évaporation de ce film provoque, au contact du gaz porteur chargé de germes de nucléation[19], la

CRIQ



Schematic diagram of the boiler. (*A*) Constant-temperature oil bath; (*B*), (*C*) reservoirs containing DBP; (*D*), (*J*) glass joints controlling the flow of the moving film; (*E*), (*F*) tubes to the variable-speed pump; (*G*) exit tube; (*I*) boiler tube.

FIGURE 3.6

Montage de E. MATIJEVIC pour produire des poudres à partir d'aérosols

CRIQ

formation d'un aérosol qui est ensuite amené en contact avec de la vapeur d'eau (pour l'hydrolyse). A partir d'un alcoolate de titane, ce groupe a ainsi réussi à fabriquer des poudres de TiO_2 dont la taille était comprise entre 0,06 et 0,6 micron. En guise de comparaison nous reproduisons ci-dessous la distribution granulométrique de la poudre d'alumine la plus fine que nous ayons réussi à produire avec le ROTAVAPOR, (Fig. 3.7).

C - Séchage à l'atomiseur-séchoir

Contrairement à l'évaporateur, l'atomiseur-séchoir permet d'obtenir très facilement, et avec presque tous les précurseurs, des particules arrondies. Néanmoins ces particules ne sont pas toujours, ni de forme sphérique, ni très fines, ni toutes de la même taille.

Le Tableau 3.2 résume la plupart des résultats qui ont été obtenus, surtout en employant, comme matière première, des sols ou des suspensions d'alumine. Le détail des traitements subis par les sols, les gels, ou les poudres, avant le passage à l'atomiseur-séchoir est donné à l'Annexe A dans lequel sont également incluses les distributions granulométriques des meilleures poudres.

Nous allons maintenant examiner avec un peu plus de détails les données contenues dans le Tableau 3.2.

TABLEAU 3.2
RESULTATS OBTENUS A L'ATOMISEUR-SECHOIR

SOL			REGLAGES (1) ATOMISEUR-SECHOIR			QUALITE DE LA POUDRE (2)			DISTRIBUTION (3) GRANULOMETRIQUE		PHOTOS no.	FIG. no.
No.	Cations	Rotavapor (4)	Débit (5)	Pompe	Soufflage	Forme	Finesse	Distribution	50 %	Diamètre moyen		
01-A	Al	0	480	1	3	I	G	L	4,5	-	S1, S2	3.13
01-B			500	0,2	3	S	P	L	4,0	2,0	S3, S4	3.13
02			450	1	7	B	G	L	4,8		S5, S6	3.13
2			480	2	5,2	I	G	L			S7	
			480	2	10	B	G	M			S8	
			600	2	5,2	S	P	M	5,1	2,8	S9	3.13
			360	2	5,2	B	G	L			S10	
9		N	410	0	2	I	G	L			S11	
			410	5	3	B	G	L			S12	
			410	10	3	I	G	L			S13	
			410	15	15	I	G	L			S14	
			410	20	20	S	G	L		3,5	S15	
			510	2	2	I	G	L			S16	
			600	1,9	3	I	G	L			S17	
7			450	5	2,5	I	P	E	3,4		S18, S19	3.13b
			450	5	15	S	G	L	3,2		S20, S21	3.13a
						S	P	E	1,0*		S22, S23	3.13c,d
20	Al	N	Buse ultrasonique Pompe+:019/Pres.N2:30 psi			S	P	L	6,0	1,8	S24	
9	Al			015	26	S	P	L	2,4	2,1	S25	3.13
30	Al, Zr	0	600	20	12	S	G	L	5,0		S26	3.14a
		N	500	3	12	A	G	L	13,8		S27	3.14b
		N	770	2	7	S	P	E	1,9		S28	3.14c
		N	770	15	13	S	P	E	4,6		S29	3.14d
40	Al, Mg	N	780	1,8	5	S	P	E	3,2	1,6	S30	
50	Al,Mg,Zr	N	810	2	8	A	G	L			S31	
51	1	N	820	1,9	0	A	G	L	6,2			
						A	P	E	1,0*		S32, S33	

+ pompe péristaltique programmable (réglage de 0 à 999), (différente de celle de l'atomiseur)
* fines recueillies par un 2e cyclone
(1) réglages: débit, de 0 à 820
pompe, de 0 à 20
soufflage, de 0 à 20
(2) QUALITE DE LA POUDRE | FORME: S: sphérique, A: anguleuse, I: informe, B: "beignes" | FINESSE: P: petite, G: grossière | DISTRIBUTION: L: large, E: étroite
(3) DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE: 50% plus petite que: analyse au MICROTRAC
Diamètre moyen: mesuré sur la photo (au moins 75 particules)
(4) ROTAVAPOR: 0 = utilisé; N = non-utilisé, (avant l'atomiseur)
(5) en L/h.

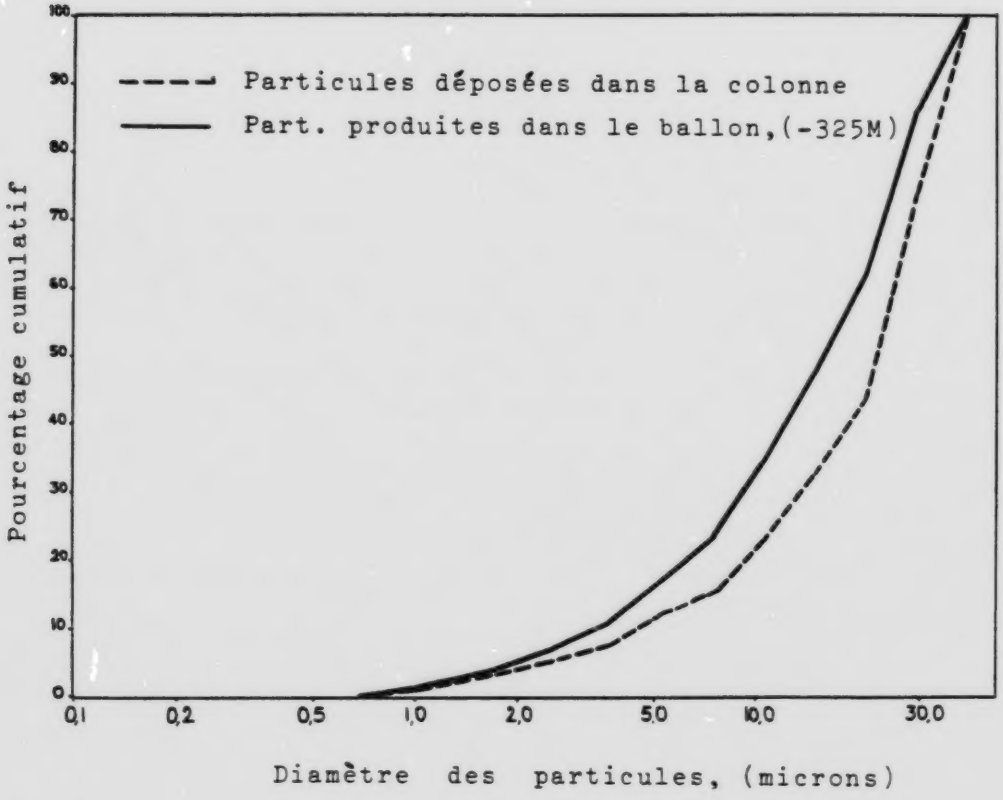


FIGURE 3.7

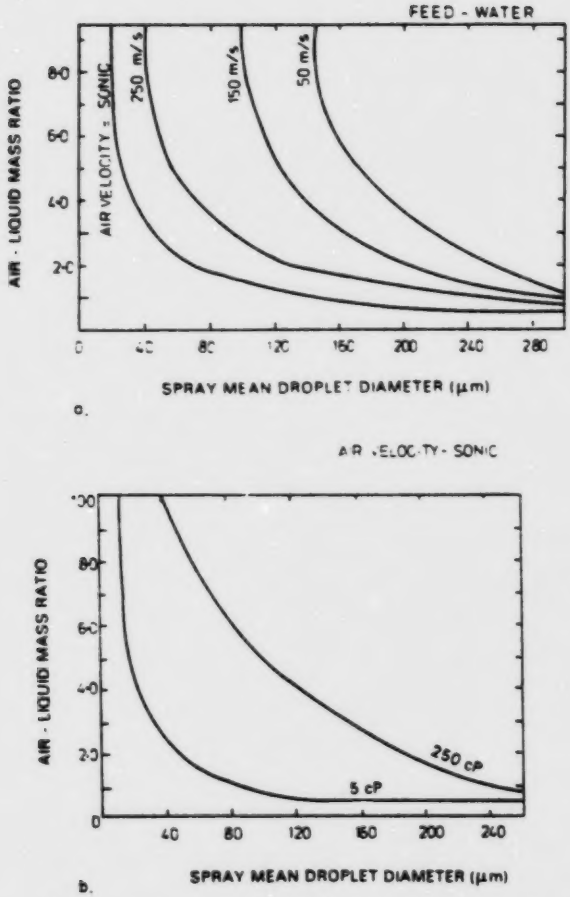
Distribution granulométrique des fines obtenues à l'évaporateur (après cuisson à 1000°C, 10 mn)

a - Réglage de l'atomiseur et finesse de la poudre

Les résultats colligés dans le Tableau 3.2 semblent indiquer que, pour contrôler la taille de la poudre produite à l'atomiseur-séchoir, il faut d'abord et avant toute autre chose contrôler le mode de fonctionnement de la buse, i.e. contrôler le débit d'air utilisé pour l'atomisation et le débit de la pompe qui injecte le liquide.

Si on se réfère au modèle le plus souvent cité (dans MASTERS (3.6), par ex.), la taille moyenne des particules produites par ce type de base pneumatique dépend essentiellement (pour une buse et un liquide donnés), de la vitesse relative du liquide par rapport au gaz d'atomisation (à la sortie de la buse) et du rapport entre les masses de gaz et de liquide utilisés pour l'opération[21]. Nous reproduisons ci-dessous le schéma qui illustre l'effet de ces deux variables (figure 3.8).

Les résultats obtenus sont en accord avec ce modèle et montrent qu'un débit d'atomisation élevé et un débit d'injection assez faible constituent généralement les meilleures conditions pour obtenir une poudre fine. Le fait que la corrélation ne soit pas aussi parfaite qu'on pourrait le souhaiter s'expliquer par la procédure de réglage de l'atomiseur. Etant dans l'impossibilité de connaître, en cours d'expérience, la taille approximative des particules, l'opérateur doit ajuster les réglages de l'atomiseur jusqu'à obtenir ce qui lui



Effect of nozzle operating variables on spray mean droplet size

a *Effect of air–liquid mass ratio and air velocity on spray mean droplet diameter (typical performance curves for two-fluid nozzles at intermediate feed rates)*

b *Effect of air–liquid mass ratio and liquid viscosity on spray mean droplet diameter (typical performance curves for two-fluid nozzles at intermediate feed rates)*

FIGURE 3.8

paraît être, de visu, une extrémité de jet "convenable" ainsi qu'une atomisation régulière et sans à-coups. Pour atteindre ces conditions, l'opérateur fixe d'abord le réglage du débit d'air (d'atomisation) à une valeur donnée, puis ajuste progressivement le débit de la pompe. Quand le sol est très fluide, la pompe péristaltique achemine facilement le liquide jusqu'à la buse et un réglage assez faible de cette pompe donne de bons résultats; (à la limite, un réglage de 0 n'empêche pas le liquide de se rendre à la buse, ceci sous le seul effet de la chute de pression engendrée, dans le circuit du liquide, par le fonctionnement du jet d'air d'atomisation). Par contre, quand le sol est très visqueux (et proche de la gélification), il devient nécessaire d'accroître de beaucoup la valeur du réglage de la pompe pour obtenir de bons résultats.

Pour pouvoir établir une meilleure corrélation entre la finesse des poudres et les paramètres d'opération de l'atomiseur-séchoir il faudrait quantifier la relation qui existe entre le réglage de la pompe et le débit de liquide. On pourrait, à cette fin, utiliser des huiles de viscosités connues, à condition que le comportement de ces huiles et des sols soit le même, (le seul sol dont nous avons pu caractériser la viscosité a montré un comportement newtonnien dans le domaine de cisaillement 0-300 S^{-1}, (voir ci-dessous la figure 3.9).

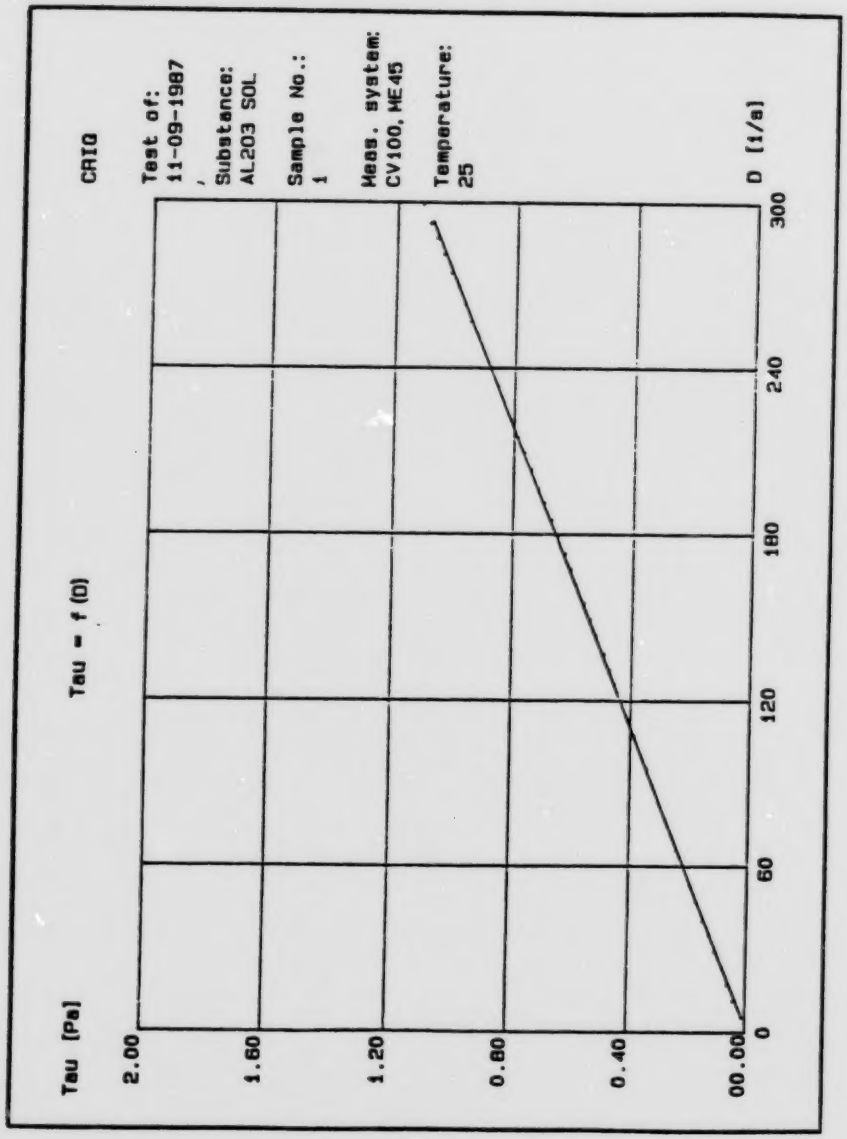


FIGURE 3.9

Comportement rhéologique (viscosité) du sol no. 20

b - Forme des particules

Comme nous l'avons déjà souligné, la forme des particules était rarement sphérique et, dans bien des cas, l'atomiseur-séchoir n'a permis d'obtenir que des particules sans forme précise, mais dont les contours étaient quand même arrondis.

Une exception notable à cette règle a été obtention de particules dont la surface visible était comparable à celle d'un beigne. A notre avis, ceci ne permet pourtant pas de conclure, comme l'ont fait A. ZAPRYANOVA, D. TRENDAFELOV, et D. MEHANDTIEV (3.7), que la forme des particules est toroidale car le fait de voir un "beigne" sur cette projection que constitue une photo de MEB ne signifie pas que le volume de la particule à la forme d'un tore. Ainsi, par exemple, une particule comme celle illustrée à la photo A-1 présenterait, vue de gauche, une section en forme d'anneau.

En examinant attentivement toutes les photos qui montrent des "beignes", on constate que le trou central ne laisse jamais voir une structure sous-jacente, même s'il est parfois comblé par de petites particules. Sans être totalement exclue, la présence de tores est sans doute assez limitée et la plupart des particules ont une forme qui rappelle la coiffe de certains champignons. Une telle forme suggère que la rotation des particules dans le courant d'air chaud n'est pas aléatoire mais se fait autour d'un axe qui conserve une orientation préférentielle au cours du mouvement, un

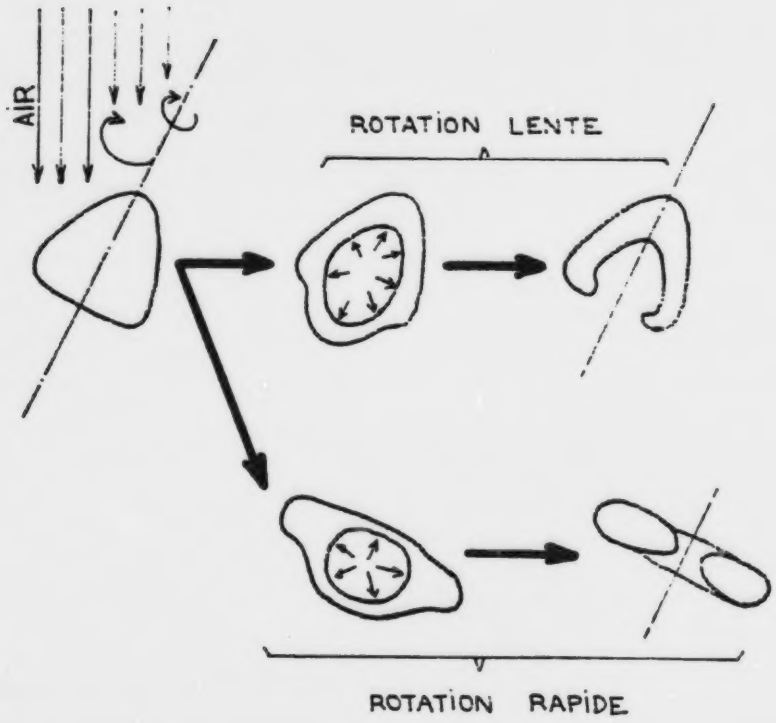


FIGURE 3.10

Modèle illustrant la formation d'une particule de gel à l'atomiseur-séchoir

PHOTO A-1

Section d'une particule produite par l'atomiseur-séchoir

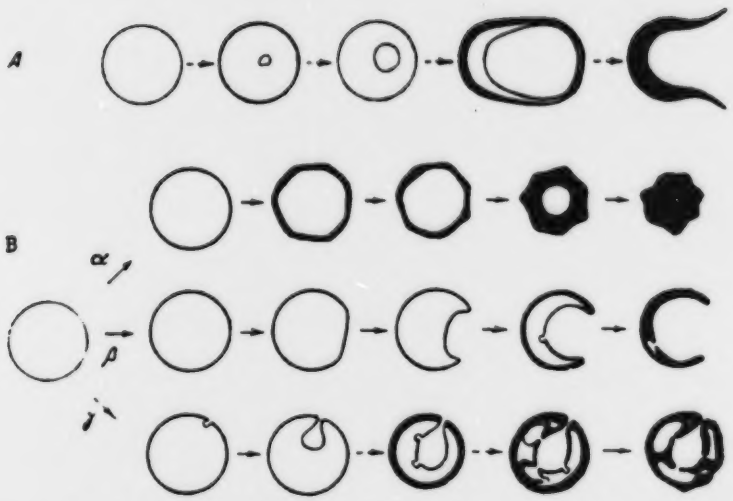


Diagram showing the formation of hollow and pot-like particles: A) according to Marshall; B) as proposed by the authors: α) solid particles in pohyhedral form, more often formed from fine drops; β) typical pot-like particles, formed from drops of moderate dimensions with one lens-shaped depression at the points of minimum curvature of the surface of an originally somewhat deformed drop; γ) particles with a channel-like opening,—non-typical "pots",—giving evidence of the fact that during drying intense gas exchange occurs between the inner surface of the particle and the surrounding medium.

FIGURE 3.11

MODELE DE TOMAN, (voir note 24)

CRIQ

peu à la manière d'un projectile d'arme à feu. Au cours du séchage, l'eau et le solvant ne peuvent pas s'échapper par la "pointe" (voir le modèle illustré à la figure 3.10) dont la rigidité augmenta plus vite que celle du reste de la particule[22], mais s'évacuent par l'arrière, provoquant ainsi un effondrement.

Si la vitesse angulaire de la particule est très élevée, celle-ci aura tendance à s'aplatir et l'évacuation des gaz pourra provoquer une rupture de la surface en deux endroits[23] et une forme toroidale. Ce modèle[24], illustré à la figure 3.10 n'est pas valable pour les très petites particules dont le rapport surface/volume est très grand, car il est plus facile, pour ces particules, de conserver une forme sphérique et leur séchage peut se faire sans créer une cavité. La photographie présentée ci-dessus (photo A.2) confirme cette hypothèse.

En dernier lieu, nous aimerions attirer l'attention sur le fait que toutes les poudres qui ont été obtenues à partir d'un sol fabriqué avec deux ou trois alcoolates présentent un grand nombre de grains dont la surface est rugueuse et la forme parfois très anguleuse. Pour expliquer ces caractéristiques, on peut émettre deux hypothèses[25]. La première fait appel à une fragmentation du gel. Cette fragmentation serait due au comportement rhéologique du sol[26] et/ou à un fonctionnement défectueux de la buse (dont le nettoyage - à l'aide d'un pointeau et en cours d'opération - peut générer des blocs aux arêtes vives). La seconde

CRIQ

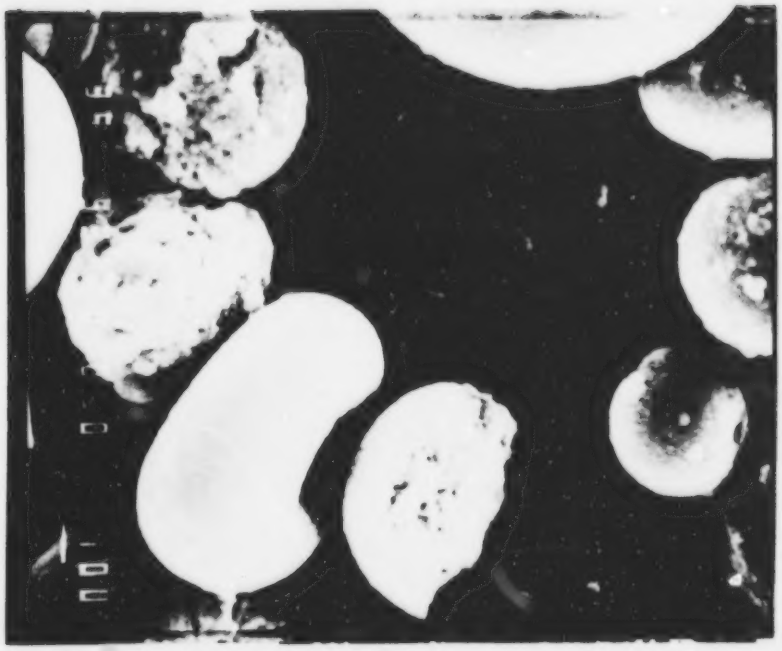


PHOTO A.2

Après broyage, on voit nettement que les plus petits grains sont sphériques et pleins. On aperçoit également une particule de taille moyenne dont la forme semble très proche de celle d'un tore.

hypothèse est plus en accord avec la fonction traditionnelle de l'atomiseur-séchoir car elle suppose que le séchage ne fait qu'agglomérer les particules présentes dans le sol, lequel sol mériterait alors le nom de dispersion[27]. Ces deux hypothèses sont en accord avec nos observations mais nous croyons que la deuxième se révèlera plus féconde sur le plan de la recherche car elle relie la structure du sol à la structure de la poudre.

c - Distribution des tailles des particules

En général, la distribution granulométrique des particules produites par l'atomiseur-séchoir est assez large et très éloignée de l'objectif que nous cherchions à atteindre et qui était de produire une poudre "mono-sized". Les figures ci-dessous (3.12, 3.13) illustrent les distributions granulométriques de quelques poudres, (on remarquera que nous n'avons pas effectué d'analyse granulométrique lorsque les particules avaient une forme de "beigne" très prononcée).

Mais, en interprétant ces résultats, il faut tenir compte du fait que tout comme l'évaporateur, l'atomiseur-séchoir n'est pas bien équipé pour récupérer la poudre la plus fine qui, dans tous les cas, (et surtout si l'on travaille en pression positive), est entraînée à l'extérieur par le courant d'air chaud. Afin de récupérer ces fines nous avons parfois ajouté, à la sortie des gaz, une série de cyclones. La poudre

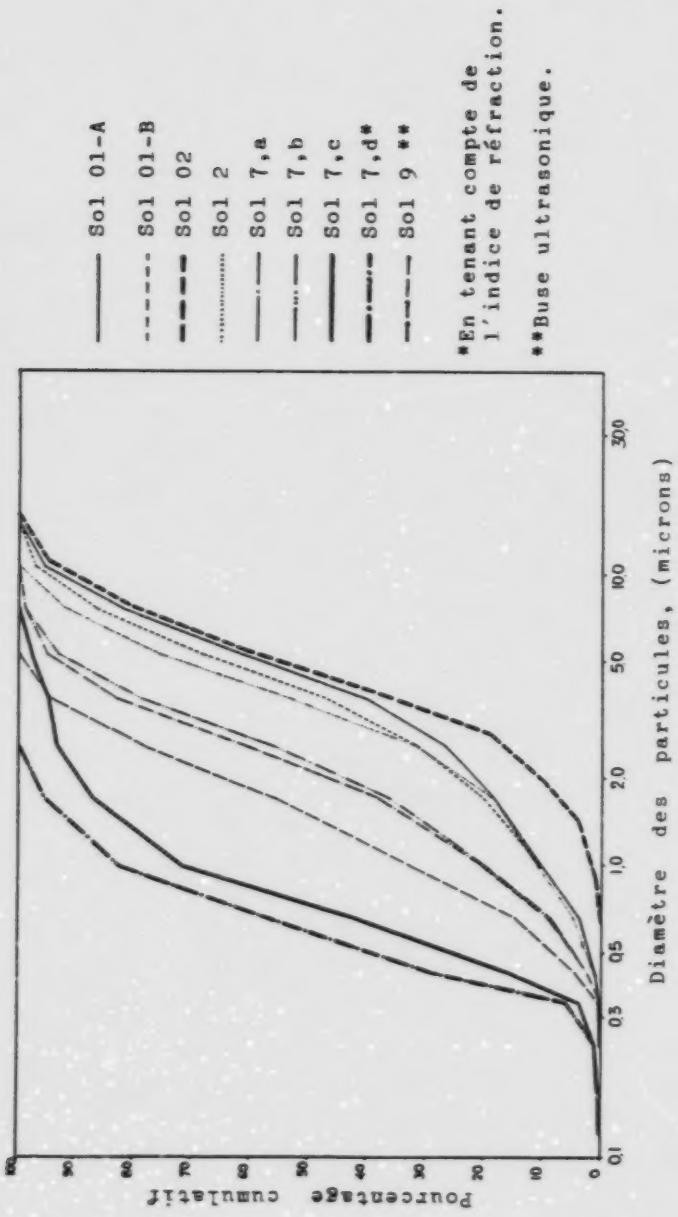


FIGURE 3.12

Distributions granulométriques des poudres d'alumine produites à l'atomiseur-séchoir

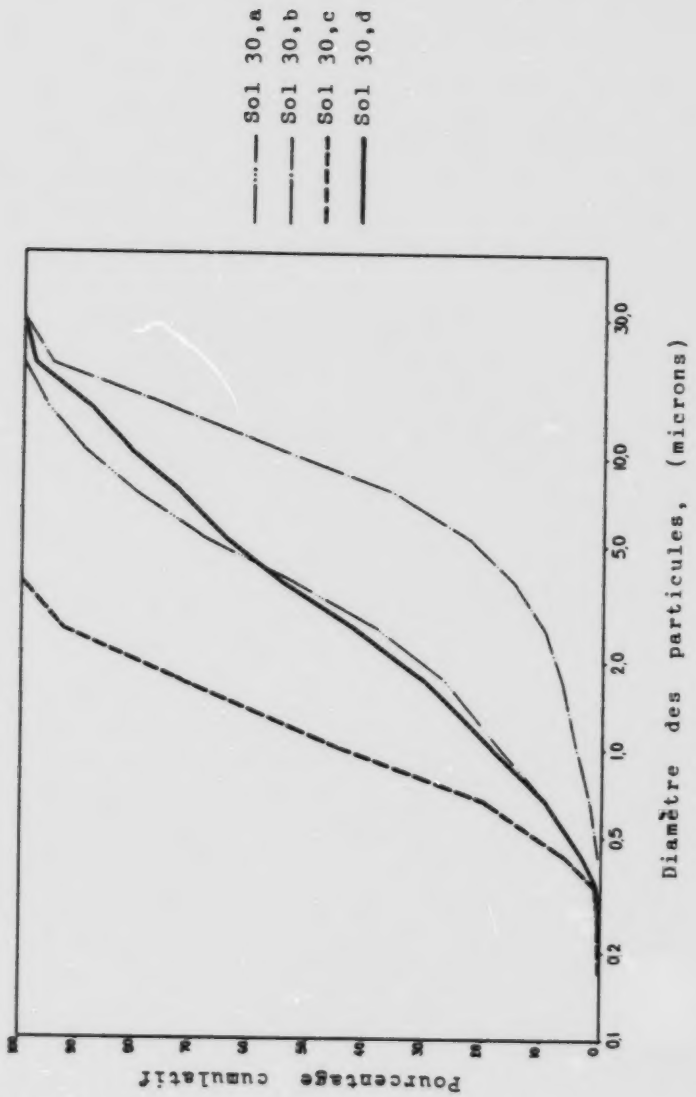


FIGURE 3.13

Distributions granulométriques des poudres d'alumine-zircone produites à l'atomiseur-séchoir

ainsi récupérée[28] s'est révélée très fine et quasiment "monosized" (figure 3.12 et photos S.22 et S.23). Si l'on tient compte du fait que la largeur de la distribution semble augmenter avec la taille moyenne, on peut supposer qu'en produisant une poudre dont la taille moyenne serait d'environ 2 microns, la quantité de fines serait appréciable, et leur récupération pourrait devenir économiquement rentable.

Soulignons, en dernier lieu, que l'utilisation de la buse ultrasonique est beaucoup plus efficace que celle de la buse pneumatique pour produire des poudres très fines. Pour utiliser une telle buse sur une base industrielle il faudrait toutefois résoudre un problème que nous avons rencontré, et qui était causé par le bouchage progressif de la sortie du liquide.

3.1.4.2 Essais de lyophilisation

Nous avons effectué quelques essais de lyophilisation sur des sols qui avaient été conservés en étuve (95°C) et dans des récipients hermétiques pendant plusieurs dizaines de jours. Malgré le caractère incomplet de notre plan d'expériences nous croyons pouvoir affirmer que la lyophilisation de sols d'alumine n'est pas une technique très prometteuse pour la production de poudres[29]. Selon la température initiale de congélation, les structures obtenues présentent des différences notables mais ne sont jamais semblables à un amas de sphères. Les photographies présentées ci-dessous illustrent ces structures. On remarquera tout

particulièrement les points suivants;

. lorsque la température de congélation s'abaisse, les structures obtenues prennent une forme fibreuse qui ne disparait pas par un chauffage à 550°C, (et qui ne présente pas non plus de traces de frittage). Une telle technique pourrait se révéler très intéressante pour la production de fibres courtes[30];

. la lyophilisation ne provoque qu'une très faible perte de poids (0,3% max.). Le volume des produits obtenus est donc très grand par rapport à la quantité théorique d'oxyde contenu. De tels produits pourraient peut-être avoir une certaine utilité pour l'isolation thermique.

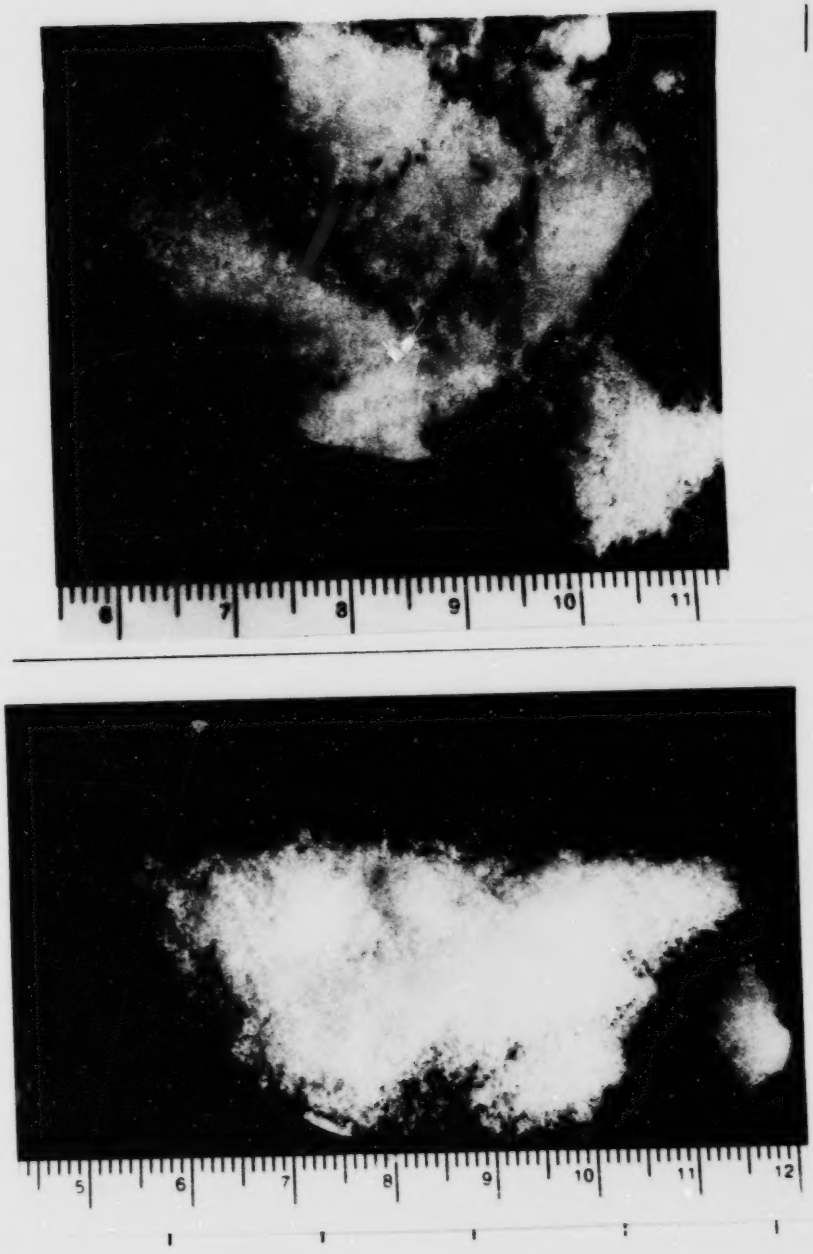
3.2 Production de sols

3.2.1 Procédure expérimentale

En théorie, la préparation d'un sol ne pose aucun problème puisqu'il s'agit tout simplement d'hydrolyser un alcoolate et de peptiser la solution colloïdale d'hydroxyde ainsi obtenue, en ajoutant un électrolyte dont un des ions s'adsorbe sur les particules, leur conférant ainsi une charge suffisante pour vaincre les forces qui tendent à causer l'agglomération, puis la floculation. Mais, en pratique, l'opération n'est pas si facile et ce, pour des raisons qu'il est parfois difficile de cerner.

PHOTO L.1

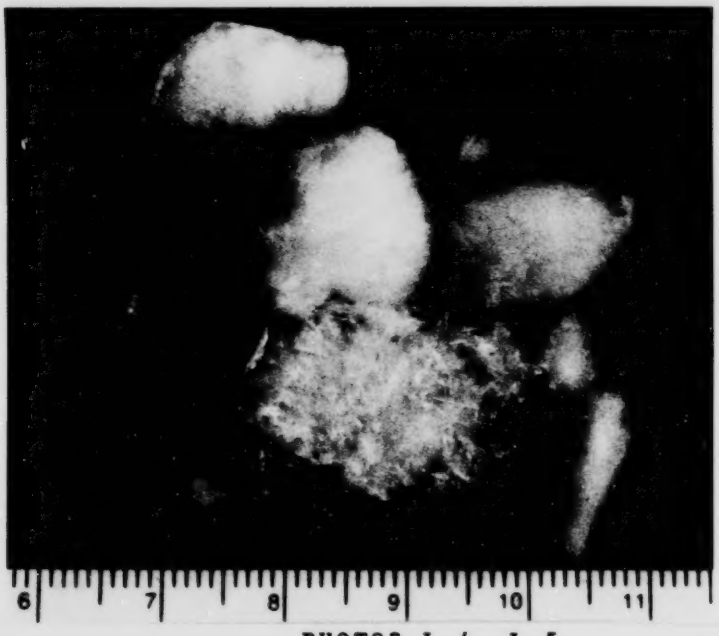
Produit obtenu à partir d'un sol d'alumine (vieilli 37 jours, 95°C)(sol no.8) par congélation à -18°C, lyophilisation à -42°C (8 jours), cuisson à 850°C (1 h) puis broyage (5 h dans l'alcool). On remarquera que le broyage n'a pas totalement éliminé une structure tridimensionnelle assez étendue. On note aussi l'absence totale de grains sphériques



PHOTOS L.2, L.3

Produits lyophilisés, cuits à 550°C (1 h)

Ces deux photographies illustrent bien l'aspect floconneux des produits obtenus par lyophilistion et l'absence de frittage lors d'une cuisson à 550°C. (Sol no 7)(Sol vieilli 82 jours à 95°C, congelé à -18°C, lyophilisé à -42°C)



PHOTOS L.4, L.5

Produits lyophilisés, cuits à 550°C

La seule différence avec les produits présentés à la page précédente est que ceux-ci ont été congelés à -42°C. On remarque la structure fibreuse, qui n'est pas détruite par une cuisson à 550°C

Pour fabriquer les sols, nous nous sommes largement inspirés des travaux de B.E. YOLDAS, mais en essayant toutefois de mettre au point une mesure de l'efficacité de la technique que nous avons utilisée. Ce dernier objectif nous a été dicté par l'imprécision même de toutes les publications que nous avons consultées[31]. En effet, la plupart des auteurs utilisent l'expression "clear sol" pour décrire le produit qu'ils obtiennent (ou cherchent à obtenir), mais sans quantifier cette "clarté". Il est donc très difficile de savoir à quel point l'expérience que l'on effectue réussit à reproduire les résultats obtenus par d'autres laboratoires. Après quelques essais, nous avons décidé de caractériser la "clarté" du sol en mesurant, à l'aide d'un spectrophotomètre, son absorbance entre 200 et 700 nm.

Avant d'examiner en détail les résultats obtenus, précisons que nous avons, en général, toujours introduit la solution contenant l'alcoolate (alcoolate pur ou alcoolate + alcool) dans la solution contenant l'eau (eau pure ou eau + alcool), laquelle était dans la plupart des cas préalablement chauffée à 75°C. Afin de faciliter l'hydrolyse, le mélange était agité violemment[32] pendant environ 20 mn puis on procédait à un ajout d'acide afin de stabiliser le sol. Après quelques minutes d'agitation la solution ainsi obtenue était transférée dans des contenants qui étaient immédiatement entreposés dans une étuve à 95°C[33].

3.2.2 Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont prséentés au Tableau 3.3 et les variations de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage sont illustrés aux figures 3.14 à 3.19. Un examen sommaire de ces courbes montre qu'elles peuvent être regroupées en 4 types principaux, schématisés à la figure 3.20.

Les courbes de type I correspondent à des sols dont la transparence augmente avec le temps. Ces sols méritent sans nul doute le qualificatif de "clairs" et sont probablement très bien stabilisés. Notons que la pente initiale de la courbe est en général très prononcée; la peptisation s'effectue donc assez rapidement (souvent en-dedans de 24 heures) et stabilise le sol dans un état qui n'est pas toujours le même, mais qui n'évolue pratiquement plus au cours du temps, (la légère inclinaison avec l'horizontale que présentent alors certaines courbes est probablement causée par l'évaporation).

Les courbes de type II montrent des sols dont la transparence s'accroît très lentement mais finit tout de même par se stabiliser après plusieurs dizaines de jours. La différence entre les types I et II n'apparaît donc pas comme étant fondamentale, mais semble plutôt être la conséquence de variations au niveau de la cinétique de peptisation.

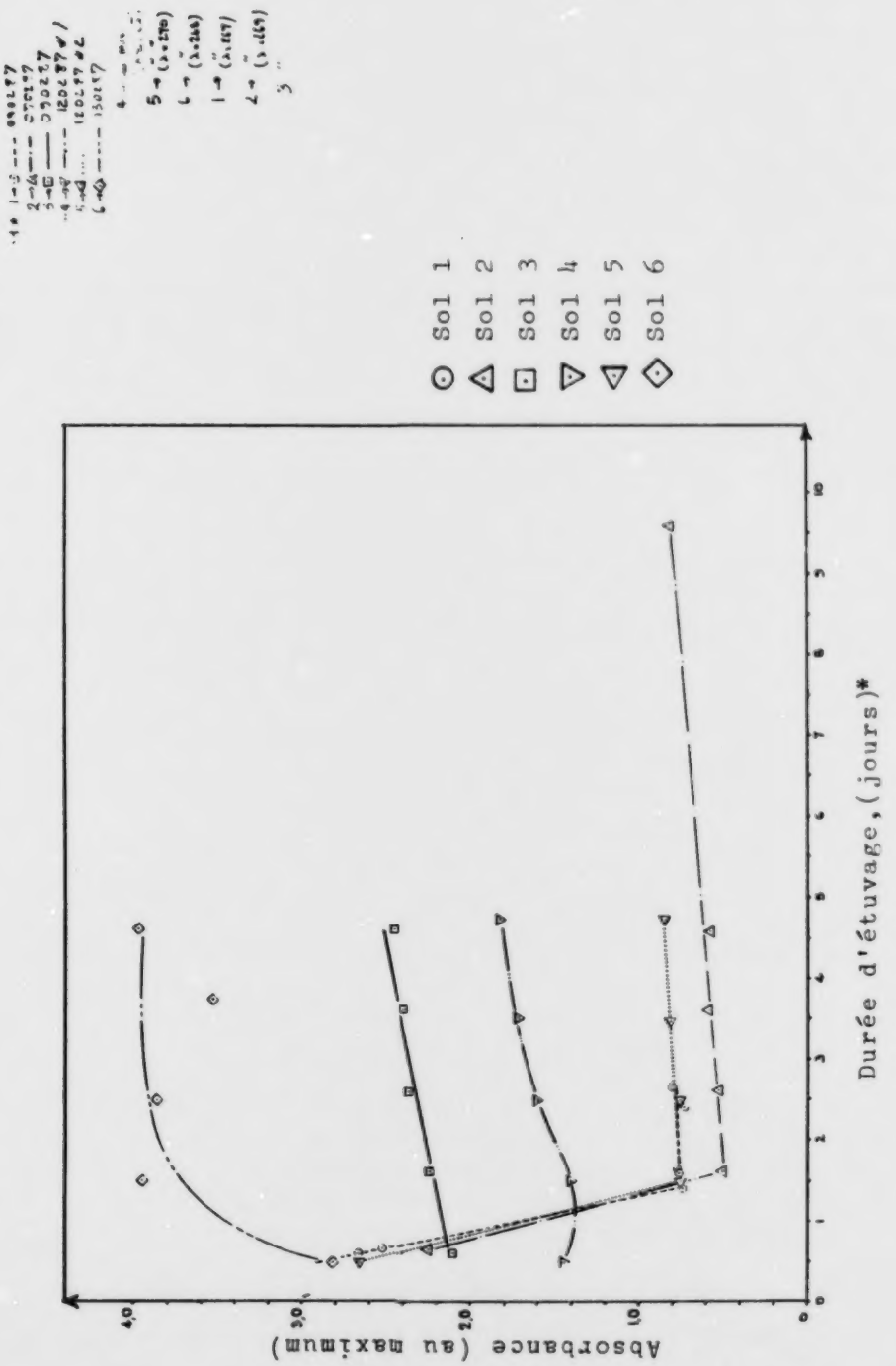
TABLEAU 3.3
PARAMETRES EXPERIMENTAUX / SOLS D'ALUMINE

EXPERIENCE no.	SOLUTION #1		SOLUTION #2		AGITATION+		ACIDE (HCl, 1M)	AGITATION°	TEMP. ATTEINTE	pH ATTEINT	DEMIXION	FIG. no.
	ALCOOL (g)	ALCOOLATE (g)	ALCOOL (g)	EAU(75°C) (g)	APPAREIL*	DUREE (mn)	(mL)	DUREE (mn)	°C			
1	210	70	-	511	D	20	19,6	5	-	-	oui	3.14
2	-	100	-	731	D	30	29,5	5	67	-	non	3.14
3	-	100	-	731	P.6	22	28,0	5	75	-	non	3.14
4	-	50	-	366	P.6	20	14,0	5	83	4,1	non	3.14
5	-	57	-	366	P.5	20	14,0	5	73	4,8	non	3.14
6	-	50	-	458	P.6	45	14,0	5	83	-	non	3.14
7	-	150	-	1096	P.6	20	42,0	5	84	-	non	3.15
8	525	175	-	3150	P.7	20	49,0	5	82	-	non	3.16
9	739	246	-	1800	P.7	25	69,1	5	83,6	-	oui	3.17
10	418(1)	49,6	637	363(3)	P.6.5	20	10,0(2)	4	81	-	non	3.18
11	209(4)	24,8	319	182(3)	P.4	20	10,0(2)	(5)	29	-	oui(6)	3.18
12	-	126	-	900(3)	P.5	20	34,5(7)	5	38	-	non	3.18
13	185	61,6	-	450	P.6.5	20	20(8)	6	93	-	non	3.18
14	277	92,4	-	675	P.7	20	30(8)	6	93	-	non	3.18
20	-	100	-	731	P.4.5	20	30(8)	5	-	-	non	

* D: agitateur Denver (2100 t/mn)
P: agitateur Polytron, tige à couronnes, la force de l'agitation est indiquée par un chiffre variant de 1 à 10.
\+ : pour provoquer le mélange des solutions 1 et 2
° : après l'ajout d'acide
(1): 49,6 g d'alcoolate, complétés à 576 mL avec du 2-butanol
(2): HNO_3 (0,1M)
(3): le mélange alcool+eau est à la température ambiante, (21-24°C)
(4): 24,8 g d'alcoolate, complétés à 288 mL avec du 2-butanol voir ci-dessus(1).
(5): l'acide a été ajouté au mélange eau+alcool
(6): après 4 h. à l'étuve (95°C)
(7): HCl (0,54 M)
(8): HCl (0,5 M)
(9): une seule lecture après 120 h., absorbance de 0,14 à 400 nm

CRIQ

Fig. 3.14: Evolution de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage.



* Sur cette figure et les trois suivantes, le premier point correspond au sol qui vient d'être élaboré. La durée réelle d'étuvage est donc obtenue par différence.

Fig. 3.15: Evolution de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage.

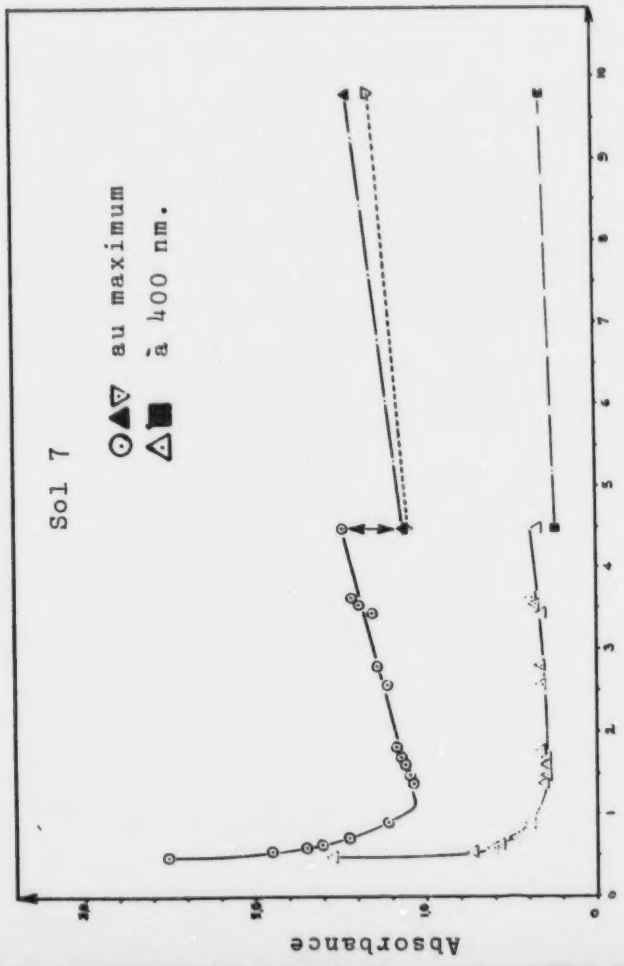


Fig. 3.16: Evolution de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage.

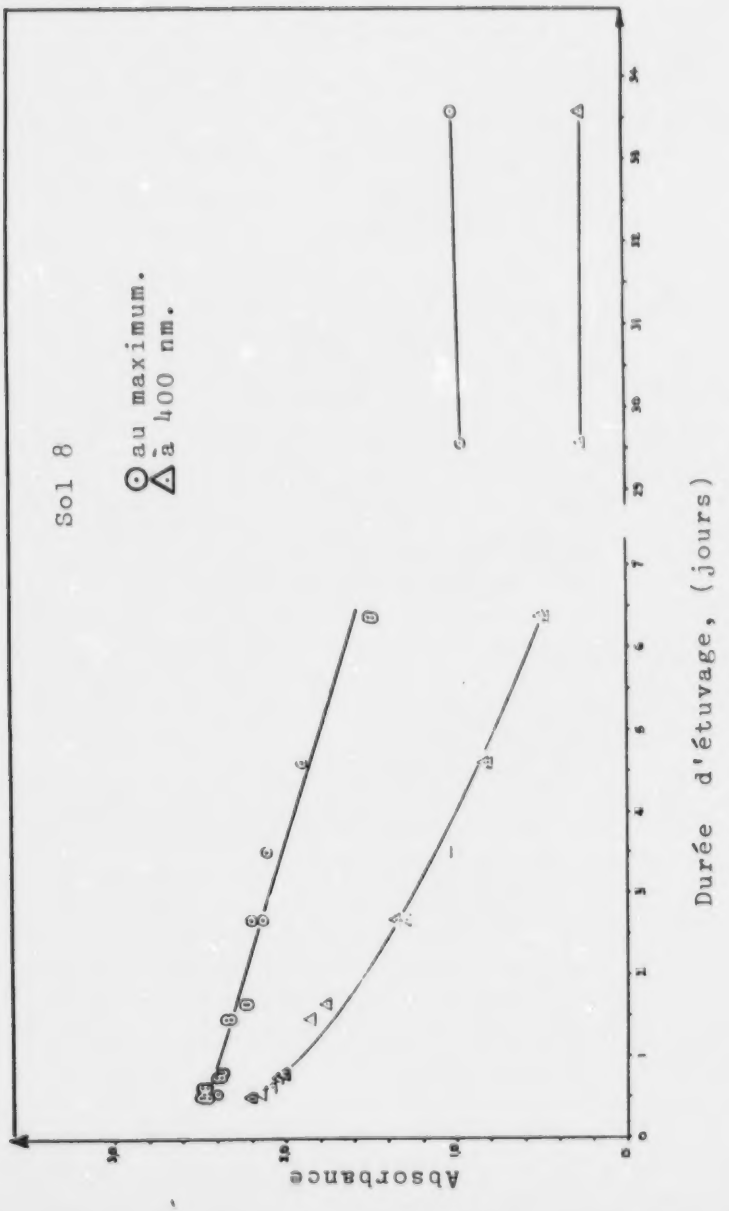


Fig. 3.17: Evolution de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage.

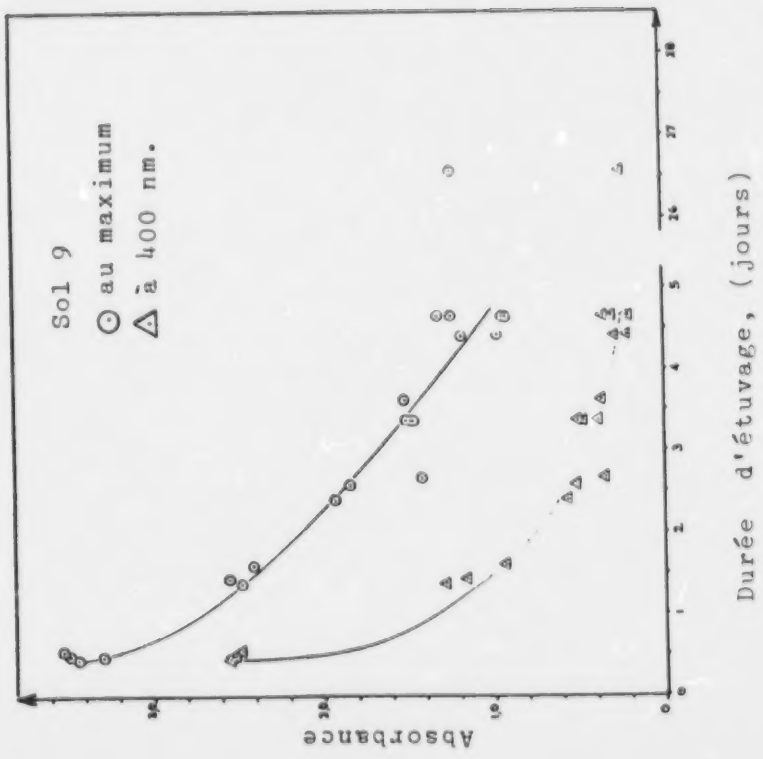


Fig. 3.18: Evolution de l'absorbance des sols en fonction de la durée d'étuvage.

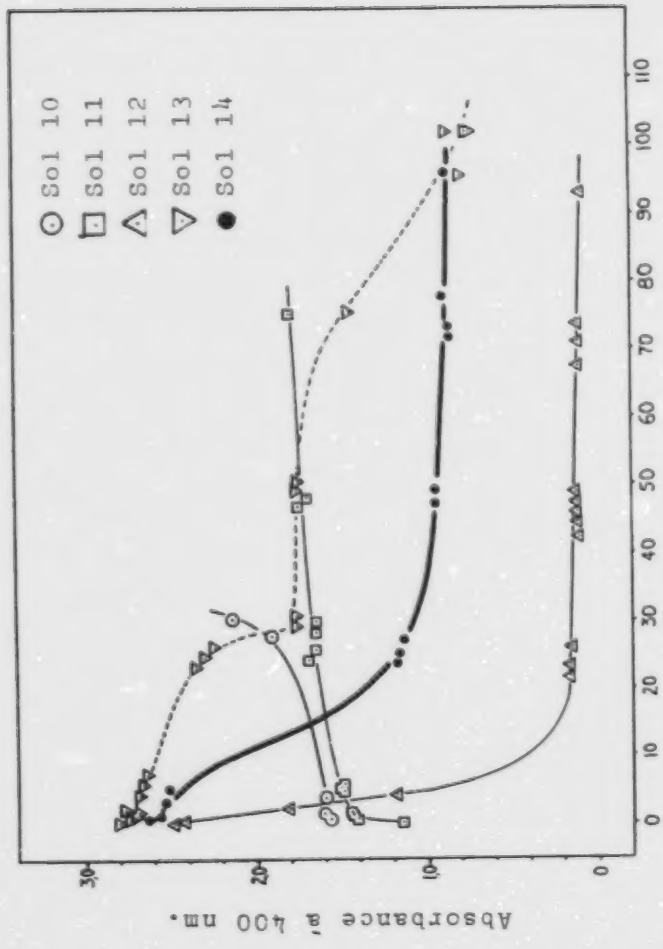


Fig. 3.19: Variations du pH de sols d'alumine au cours de l'étuvage.

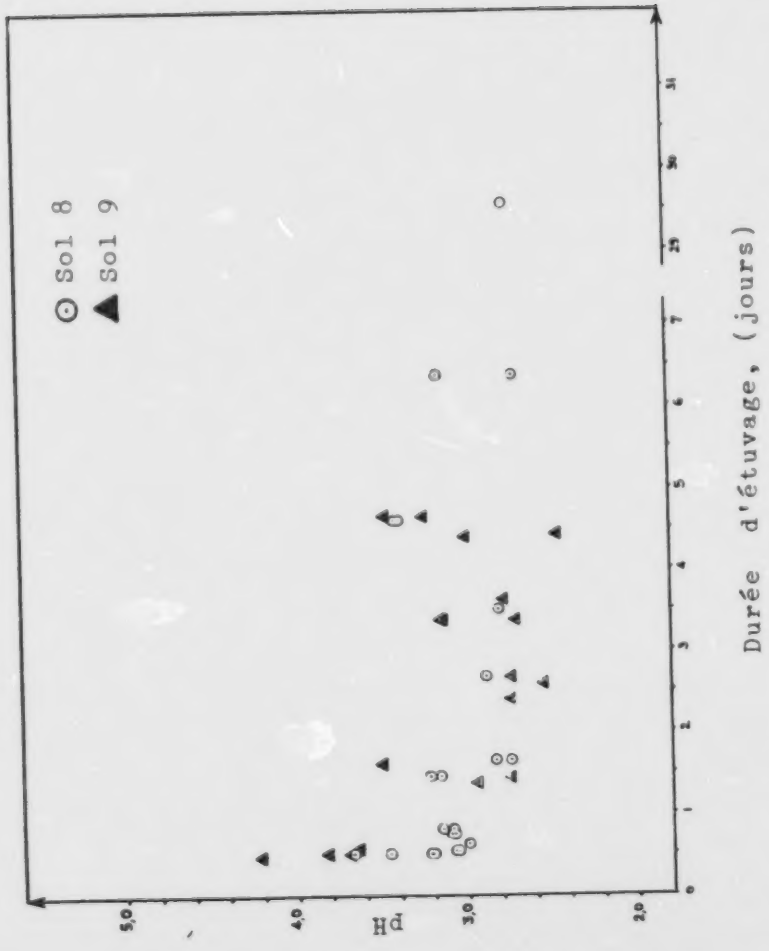
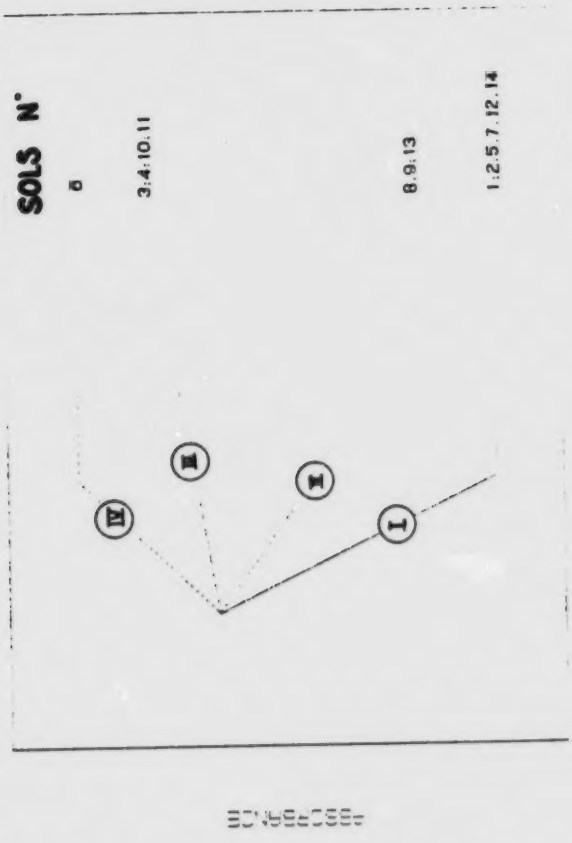


Fig. 3.20: Schématisation des variations de l'absorbance en fonction de la durée d'étuvage.



Les courbes de type III et IV témoignent d'une opacification au cours du temps; relativement lente pour le type III mais très rapide pour le type IV.

Ainsi, les meilleurs sols sont ceux dont l'absorbance suit une courbe de type I. Reste maintenant à identifier la méthode qui permettrait, à coup sûr, d'obtenir (après un certain temps) un sol clair et presque transparent. Le moins que l'on puisse dire c'est que nos résultats ne font pas apparaître clairement une telle méthode, et que les corrélations ne sont pas aussi évidentes qu'on pourrait le souhaiter. Prenons trois exemples:

. Les sols no. 2, 3, 4, 5, 7 sont sensiblement les mêmes, (c'est surtout la quantité totale de liquide qui change), mais les résultats sont tout de même très différents,

  . les sols no. 2 et 5 sont excellents et presque identiques (dans leur comportement)
  . le sol no. 7 est bon
  . les sols no. 3 et 4 sont plutôt mauvais et presque identiques

  Quelle est la cause de cette diversité? Le moins que l'on puisse dire c'est qu'elle ne transparait pas à travers nos résultats.

. Les sols no. 1, 8 et 9 ont été élaborés avec une solution no. 1 dont le rapport massique alcool/alcoolate= 3. Les autres rapports massiques sont les suivants:

CRIQ

Sol no. 1	eau/alcoolate= 7,3	eau/acide= 26,1
Sol no. 8	eau/alcoolate= 18,0	eau/acide= 64,3
Sol no. 9	eau/alcoolate= 7,3	eau/acide= 26,0

Les sols no. 1 et no. 9 sont donc semblables mais les résultats sont quand même très différents. Ceci peut-il être dû aux conditions d'entreposage en étuve, alors que le sol no. 1 a été placé dans un récipient permettant une légère évaporation, mais que le sol no. 9 a été introduit dans un bocal fermé hermétiquement? A notre avis, la réponse est positive. La possibilité d'évacuer des produits de réaction ou du solvant favorise sans doute la cinétique d'évolution du sol. Notons toutefois qu'ici encore la corrélation n'est pas très nette puisque les sols no. 12 et 14 qui présentent une courbe d'absorbance du type I ont été étuvés dans des bocaux fermés.

. Le sol no. 6 s'est opacifié très rapidement. Est-ce parce que l'ajout d'acide a été trop faible pour assurer une bonne peptisation (rapport massique eau/acide = 32,7), ou bien est-ce plutôt parce que le temps d'agitation a été trop long (permettant une évaporation prolongée et le passage à un stade de floculation)?

Malgré toutes ces interrogations nous sommes quand même en mesure de donner quelques principes expérimentaux qui conduisent à l'obtention d'un sol clair, et qui sont les suivants:

CRIQ

. L'utilisation d'alcool n'est pas vraiment nécessaire et est même plutôt nuisible.

. L'agitation de la solution doit être intense, mais ne doit tout de même pas provoquer un échauffement trop prononcé car celui-ci amène une évaporation catastrophique (tout particulièrement lorsque la solution contient de l'alcool), (voir ci-dessous).

. Les flacons dans lesquels sont entreposés les sols ne doivent pas nécessairement être hermétiques mais ne doivent pas non plus favoriser une évaporation rapide, (l'utilisation d'Erlenmeyers est préférable à celle de béchers).

En guise de conclusion nous aimerions insister sur deux problèmes que nous jugeons très importants. Le premier porte sur la signification des mesures photométriques, et le second sur les effets de l'agitation.

a - Mesures photométriques

Nous avons dit que les mesures photométriques pouvaient servir à caractériser l'évolution de la solution vers l'état de sol stable, et nos résultats démontrent le bien-fondé de cette affirmation. Il ne faut quand même pas oublier que les sols ont tendance à se transformer en gel. Il est donc très difficile (tout particulièrement pour les courbes de types III et IV) de savoir à quel moment on commence à caractériser la transformation sol-gel et non plus la peptisation solution-sol.

Il est donc possible que les courbes III et IV ne se rapportent pas au même phénomène que les courbes I et II (mais cela n'est pas certain car toutes les expériences prouvent qu'il est possible d'obtenir des gels transparents). Pour vérifier ces hypothèses il faudrait être en mesure de caractériser le comportement rhéologique des sols et de vérifier l'existence de corrélations entre la viscosité, l'absorbance, et le temps.

Précisons, en dernier lieu, que les mesures d'absorbance à 400 nm sont sans doute plus fiables que les mesures au maximum de la courbe (maximum qui se situe, en général, vers 260-270 nm) car le 2-butanol a un seuil d'absorption vers 250 nm. (Il serait également intéressant de caractériser l'évolution de la forme de la courbe d'absorbance au cours du temps).

b - Intensité de l'agitation

Comme nous l'avons déjà souligné, tous les auteurs s'entendent sur la nécessité d'élaborer le sol dans un liquide soumis à une agitation intense. Malheureusement, aucun d'entre eux ne donne une mesure de cette intensité. L'expérience nous a montré qu'en les prenant au mot, on risque de déclencher des phénomènes qui s'opposent à l'obtention d'un sol stable. Parmi ces phénomènes, le plus important est peut-être l'évaporation. La figure 3.21 montre l'évolution de la température d'un mélange eau + alcool causée par l'agitation. L'élévation de température est relativement importante

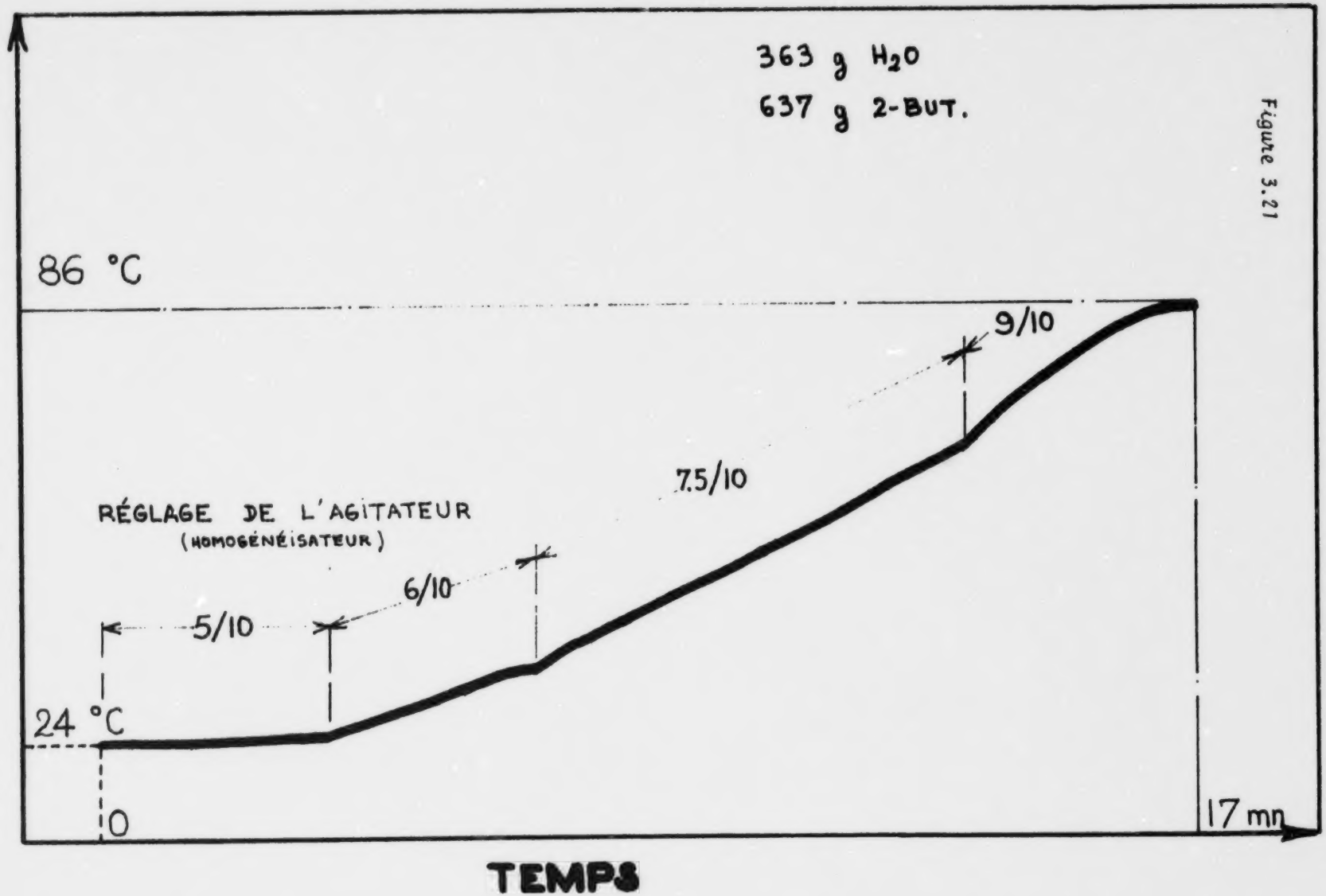

363 g H_2O
637 g 2-BUT.
86 °C
9/10
7.5/10
RÉGLAGE DE L'AGITATEUR
(HOMOGÉNÉISATEUR)
6/10
5/10
24 °C
0
17 mn
TEMPERATURE
TEMPS

Figure 3.21

et cause, après 17 mn, une perte de poids d'environ 7,5%. Dans plusieurs cas, et selon la force de l'agitation, la perte de poids a été beaucoup plus importante[34]. Ainsi pour les sols no. 13 et 14, ces pertes ont respectivement été de 46,6 et 48,5%, (rappelons que l'azéotrope eau-2.butanol et à 73% 2.but. et bout à 87,5°C). Bien que ces deux sols nous aient fourni de bons résultats, nous croyons qu'il faudrait minimiser les pertes par évaporation et étudier plus à fond l'influence du degré d'agitation.

3.3 Production de revêtements

En ayant pour objectif de produire des revêtements plus épais que par un simple trempage, nous avons déposé deux types de revêtements sur deux types de substrats.

3.3.1 Revêtements de gels d'alumine sur substrats d'alumine

Ces revêtements ont été déposés en projetant un sol vieilli 6 mois (6) en étuve (95°C) ou un sol fraichement préparé sur des plaquettes d'alumine de 32,5 cm^2 (COORS), à l'aide d'une buse ultrasonique. Ces plaquettes étaient, soit à la température ambiante, soit posées sur une plaque chauffante. Dans le premier cas, on procédait à un séchage partiel en étuve entre chaque passe (4 passes au total). La cuisson de ces revêtements a été effectuée à 800°C pendant 30 mn (montée en température avec paliers à 215, 380 et 590°C, (45 mn), refroidissement rapide).

En règle générale, la projection sur une plaquette à température ambiante n'offre pas de bons résultats; trop de phénomènes entrent en jeu lors de la déposition du revêtement, i.e. la plus légère inclinaison de la plaquette lors du séchage en étuve entraîne une accumulation préférentielle de sol en un endroit, et cette accumulation provoque à son tour l'apparition de contraintes, et la fissuration du revêtement. La projection sur une plaquette chauffée donne de meilleurs résultats; l'évaporation rapide du solvant provoque une augmentation de la viscosité du sol, et permet d'obtenir une couche d'épaisseur constante, qui peut être séchée très facilement. Soulignons que la température de la plaquette ne doit pas dépasser 75°C.

3.3.2 Revêtements composites sur substrats de cuivre

Pour déposer des revêtements épais, une technologie mise au point par C.J. BRINKER consiste à introduire dans le gel des petites particules rigides d'une seconde phase, qui soient d'un diamètre légèrement supérieur à l'épaisseur de la couche désirée. Nous avons mélangé ces particules (fournies par l'IGM) à un sol d'alumine vieilli 6 mois en étuve (95°C). Le mélange a été projecté sur des plaques de cuivre polies grossièrement, à l'aide d'un pistolet de pulvérisation (DEVISBIS), (les plaques étaient chauffées à 50°C avec des lampes à infrarouge). Après un séchage à 50°C (lampes), les revêtements ont été cuits à diverses températures et dans des atmosphères oxydante (air) ou neutre (azote). Quand la température de cuisson était supérieure ou égale à 1100°C, on obtenait des revêtements de très mauvaise qualité mais avec des températures de cuisson plus basses (vers 450-500°C)

nous avons pu obtenir des revêtements très prometteurs, relativement denses, sans fissures apparentes et ayant une adhésion acceptable (quoique faible). Des recherches ultérieures devraient permettre d'améliorer cette technique.

3.4 Production de pièces

La production de pièces monolithiques constitue le plus grand défi que s'efforce de relever la technologie sol-gel et nous n'avons pu effectuer, en ce domaine, que des expériences très limitées, en étendue et en complexité.

Les premiers essais ont porté sur la production de pièces minces à partir d'un sol d'alumine. Pour essayer de limiter les contraintes de tension causées par l'évacuation du solvant, nous avons séché le gel très lentement, la durée totale du séchage étant de plusieurs mois. Cette méthode, très laborieuse, est relativement inefficace car le gel adhère aux parois de verre du contenant et il est pratiquement impossible d'éviter la fissuration, surtout si l'épaisseur est supérieure à 2-3 mm. La figure P-1 montre les deux moitiés d'une même pièce qui s'est fissurée au dernier stade du séchage. Il est intéressant de noter que si la fissuration peut être évitée au séchage (comme dans chacune des deux moitiés qui apparaissent sur la Fig. P-1), elle est relativement facile à éviter lors de la cuisson et alors même que le retrait demeure considérable.

Les autres essais ont été menés en remplaçant l'étape de séchage naturel du sol par une gélification artificielle provoquée par l'addition d'une base (NaOH ou KOH) au sol. Le gel ainsi obtenu était ensuite introduit dans des moules d'acier inoxydable dont les surfaces avaient préalablement été recouvertes d'un enduit à base de silicone. (Insistons sur le fait que le gel était en quelque sorte, "tassé" dans le moule, et non pas "découpé" par le moule). Après un séchage de quelques minutes dans le moule, la pièce était ensuite démoulée puis séchée à l'air (50% humidité) pendant une semaine, puis à l'étuve (90°C) pendant 18 heures. Après cette opération de séchage, la pièce était introduite dans un bloc de réfractaire (pour maximiser l'inertie thermique) et chauffée très lentement jusqu'à 900°C. La Figure P.2 montre une pièce ainsi produite à côté du moule original. La fissuration n'a pas été catastrophique mais a tout de même été intense. On remarquera que, contrairement au cas précédent, la cuisson a entraîné la déformation de la pièce.

Globalement, les expériences portant sur la production de monolithes n'ont pas été couronnées de succès. Il faudrait essayer de limiter davantage les contraintes causées par le séchage, soit en ajoutant des additifs comme la formamide, soit en passant par l'évacuation hypercritique, soit en séchant les pièces sur un bain de mercure.

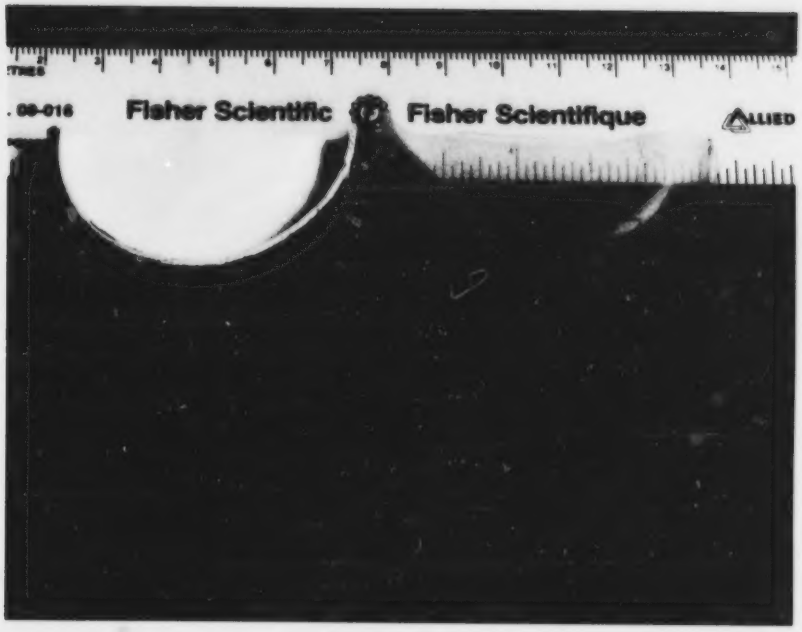


PHOTO P.1

Monolithes obtenus par coulage de sol
et séchage très lent

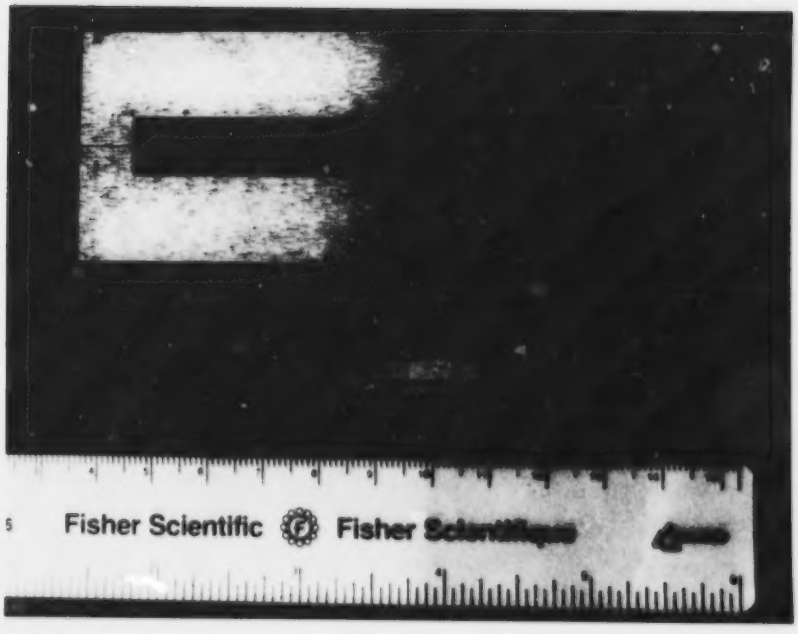


PHOTO P.2

Monolithe obtenu par injection de gel
et séchage contrôlé

NOTES - CHAPITRE 3

1. Il faut ici mentionner les travaux du groupe de E. MATIJEVIC, au CLARKSON COLLEGE OF TECHNOLOGY, (NY). Ce groupe a développé une technologie très efficace pour produire des poudres très fines (mais pas toujours sphériques) dispersées dans un solvant. Bien que très séduisante sous l'aspect scientifique, cette technologie ne serait peut-être pas rentable économiquement car, comme le souligne G.W. SCHERER (de Corning): "these techniques... are elegant but inefficient: to prevent agglomeration, it is necessary to work with very dilute solutions; some preparations require days under carefully controlled conditions". (voir bibliographie: U.S.A., Clarkson College of Technology).

2. Certains de ces appareils n'existent d'ailleurs pas sur le marché. Ainsi, pour savoir si un sol renferme des particules dont la distribution granulométrique est très étroite, il faut vérifier l'existence d'un phénomène appelé HOTS (Higher Order Tyndall Spectra), vérification pour laquelle aucun appareil n'est commercialisé (3.3).

3. Causes qu'elle explique mieux "a posteriori".

4. Lorsque nous avons fait l'inverse, nous avons observé une séparation de phases très rapide et très prononcée à la fin de l'hydrolyse.

5. Il serait plus juste de parler d'un rapport de 1:1 car on cherche à éviter la formation du trihydrate, $Al(OH)_3$, qui ne provoque pas la formation d'un sol stable. On veut donc que la réaction d'hydrolyse conduise à la formation de pseudo-boehmite, AlOOH.

6. On néglige ici l'effet de l'acide sur la transformation sol-gel. B.E. YOLDAS a toutefois démontré que la concentration d'acide exerçait une influence déterminante sur la possibilité d'obtenir des gels transparents.

7. Il a été établi par la théorie des colloïdes que le pouvoir floculant d'un cation est d'autant plus grand que sa charge est plus élevée (règle de SCHULZE-HARDY).

8. Le liquide surnageant contenait une forte proportion d'alcool. Ainsi, dans le cas du sol no. 11 (voir tableau) le liquide surnageant contenait 23,7% H_2O, (le mélange initial contenait 34% H_2O).

9. Soulignons que cette justification "thermodynamique" n'est pas l'expression d'une loi générale. Ainsi, pour produire des micro-sphères de thorie, le groupe de l'AERE (Harwell) extrait l'eau avec un autre alcool: le 2-éthyl hexanol. La solubilité de l'eau dans cet alcool n'est, à 20°C, que de 2,6% masse.

10. L'utilisation de ces trois verbes réflète bien notre manque de connaissances concernant la nature exacte du produit de l'évaporateur.

11. Nous avons vérifié que l'hydrolyse était complète en constatant que la perte de masse était indépendante de la quantité de solution utilisée (à taux de dilution fixé).

12. Nous ne considérons pas l'hypothèse selon laquelle l'hydrolyse pourrait provoquer la formation d'un hydrate plus riche en eau que la gibbsite $Al(OH)_3$, (que l'on peut aussi écrire $Al_2O_3.3H_2O$), car à notre connaissance, un tel hydrate n'existe pas. Soulignons qu'un mélange de gibbiste et de boehmite, AlOOH (ou $Al_2O_3.H_2O$) peut donner, en apparence, un hydrate non-stoechiométrique. Ainsi, 8 IMELIK et al. (3.4) ont observé que "l'hydrolyse à la température ordinaire nous a fourni une préparation de composition $Al_2O_3.2,5H_2O$ formée de boehmite et de bayérite", (la bayerite et la gibbiste sont deux formes allotropiques du même hydrate).

13. La prudence de notre expression traduit la difficulté des observations, parfois faites à la limite de résolution du microscope. De plus, la structure des échantillons n'était pas toujours homogène à travers toute la masse. Le diamètre des particules obtenues à forte dilution semblait inférieur à 0,5 micron.

14. Une hypothèse intéressante ferait intervenir la tension de vapeur des mélanges 2-butanol-eau. On peut supposer en effet (à défaut d'avoir trouvé des valeurs précises dans la littérature) que cette tension de vapeur augmente avec la quantité de 2-butanol et que, par

conséquent, le séchage à l'air des produits d'hydrolyse est favorisé par la dilution.

15. La perte observée demeure quand même toujours inférieure à la perte théorique. Ainsi, par exemple, un mélange alcoolate-alcool (1:5) devrait avoir une perte théorique de 96,6%. Même après une cuisson de 5 heures à 1200°C nous n'avons obtenu que 93,6% de perte de masse. Ces chiffres témoignent de la présence d'une erreur systématique. Une telle erreur pourrait être expliquée (en signe, mais pas nécessairement en intensité) par une hydrolyse à l'air de l'alcoolate pendant les manipulations préalables à la pesée. Ainsi une hydrolyse de 3% ramènerait la perte théorique (par hydrolyse subséquente) de l'alcoolate pur à 66,2%.

16. Même lorsqu'il se fragmente facilement, le gel peut encore contenir une grande proportion de solvant. Ainsi des particules prélevées dans le ballon ont perdu, après un séchage de 16 heures à 95°C, 71,5% de leur masse.

17. La tension de surface et la densité exercent également une très grande influence sur ce phénomène, qui dépend également de la vitesse angulaire du ballon. (Dans certaines expériences, le sol n'a jamais tapissé la paroi du ballon mais s'est progressivement épaissi jusqu'à former une boule gélatineuse, peu à peu fragmentée par la continuation du séchage). Pour éviter la formation de ce film liquide nous avons introduit dans le

ballon (et avec le sol) une certaine quantité de petites billes de verre, mais sans grand succès puisqu'une couche de gel a rapidement recouvert la surface de chaque bille. (Cette dernière expérience explique d'ailleurs assez bien pourquoi le ROTAVAPOR est souvent utilisé pour agglutiner une poudre très fine sur des grains plus grossiers, ou pour déposer un composé chimique sur des particules).

18. Il ne nous a pas été possible de mesurer la taille des particules ou des agrégats existants dans le sol, mais nous avons constaté, par des expériences, que le vieillissement du sol (3,5 et 16 jours en étuve à 95°C) ne semble pas exercer une influence visible sur la nature du produit obtenu à l'évaporateur.

19. Soulignons que la présence de ces germes (NaCl, AgCl, etc.) introduit une certaine quantité d'impuretés dans le produit final.

20. Il est important de préciser que le groupe du Clarkson College ne prétend pas que ses méthodes de production de particules constituent des avenues technologiques exploitables économiquement. Le principal but de ce groupe est de produire des particules très fines pour des recherches portant sur la physio-chimie de l'état colloïdal.

21. Ce modèle suppose que les particules obtenues sont pleines. Comme nous le verrons par la suite, nous avons la plupart du temps obtenu des particules creuses ou évidées.

22. Ceci à cause du séchage plus rapide de cet endroit.

23. L'apport continu de matière vers la face recevant directement le courant d'air chaud ne favorisant pas une rigidification préférentielle en cet endroit, (contrairement au cas précédent).

24. Le modèle que nous avons élaboré ne recoupe pas celui de CHARLESWORTH et MARSHALL (tel que cité par MASSEY (3.6, réf. 55) ou, plus récemment, par SPROSON et MESSING (3.8)). Nous serions plus proches d'un modèle élaboré par MARSHALL en 1950 et d'ailleurs contesté par TOMAN (3.9). Nous reproduisons (fig. 3.11) la figure principale de l'article de TOMAN. On remarquera que son modèle B-β suppose un effondrement progressif que nous pensons assez improbable dans le cas d'un sol.

25. Nous négligeons ici l'hypothèse d'une fragmentation de particules sphériques, car un tel phénomène conserverait tout de même des surfaces lisses et sphériques.

26. Si le comportement était du type "dilatant", on peut imaginer une rigidification et une fragmentation sous l'effet d'une onde de choc. Cette supposition n'est toutefois pas en accord avec le comportement newtonnien du seul gel que nous avons caractérisé.

27. Reste à expliquer pourquoi l'agglomération ne produit pas ici de particules sphériques (même si leur surface était plus en moins lisse).

CRIQ

28. Il a été impossible de quantifier la proportion des fines par rapport à la masse totale de poudre. Malgré l'utilisation d'agent anti-statique, les fines adhèrent fortement aux parois internes de l'équipement.

29. On peut "granuler" le sol en le projetant dans l'azote liquide (avec la buse ultrasonique) mais des que l'azote s'est évaporé, le sol se liquéfie à nouveau. La lyophilisation de ces granules détruirait probablement leur forme sphérique et n'a donc pas été effectuée.

30. Cette création de structures régulières par congélation des gels a déjà été observée par plusieurs chercheurs, (voir par ex. l'article de MAHLER et CHOWDHRY (3.10)).

31. Nous faisons ici référence aux seules publications portant sur les sols d'alumine. Les techniques de photométrie ou de colorimétrie sont depuis longtemps appliquées à la caractérisation de l'état colloïdal (turbidimétrie).

32. Ici encore, tous les auteurs s'entendent sur la nécessité d'une agitation violente, mais sans donner de chiffre précis.

33. Pour les sols no. 1-7 (inclusivement), ces contenants étaient plus ou moins bien fermés (souvent, la pression générée par l'alcool suffisait pour faire sauter les bouchons de verre utilisés pour fermer les ballons). Pour les sols no. 8-30, les contenants étaient fermés de façon hermétique (couvercles vissés sur des pots de verre).

34. Il faut rappeler que l'hydrolyse des alcoolates est fortement exothermique et cause, en elle-même, une forte augmentation de température.

REFERENCES - CHAPITRE 3

3.1 D. AVNIR, V.R. KAUFMAN
Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process.
J. non-cryst. sol., 192, 180, (1987)

3.2 J. PHALIPPOU
Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres.
L'industrie céramique, (813), 131, (1987)

3.3 A.S. KENYON, V.K. LAMER
Light scattering properties of monodispersed sulfur sols.
J. Colloid, Sci., 4, 163, (1949)

3.4 B. IMELIK, M.V. MATHIEU, M. PRETTRE, S. TEICHNER
Préparation et propriétés d'alumines amorphes
J. Chim. Phys., 51, 651, (1954)

3.5 R.C. MEHROTRA
Aluminium alkoxides
J. Indian Chem. Soc., 585, (1953)

3.6 K. MASTERS
Spray drying handbook (4th ed.)
Wiley, 1985

3.7 A. ZAPRYANOVA, D. TRENDAFELOV, D. MEHANDJIEV
Toroidal microporous silica gel
J. Mat. Sci., 14, 1175, (1979)

3.8 D.W. SPROSON, G.L. MESSING
Ceramic powder synthesis by thermal reaction of atomized solutions
Advances in ceramics, 21, 99, (1987)

3.9 M. TOMAN
Formation and significance of pot-like particles in spray drying
Colloid J., 25, 594, (1963)

3.10 W. MAHLER, U. CHOWDHRY
Morphological consequences of freezing gels
p. 207, in: Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites
Wiley, 1984

4.0 TECHNOLOGIE DU COULAGE EN BARBOTINE

4.1 Objectifs

L'objectif de ce programme de recherche était d'évaluer la capacité de la technique du coulage en barbotine à s'adapter à la production de composites inorganiques du type alumine-zircone en permettant d'obtenir une dispersion très fine et homogène de la zircone dans la matrice d'alumine et, par conséquent, fabriquer des pièces ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Nous avons choisi d'étudier le comportement du système Al_2O_3-ZrO_2 car tous les travaux effectués sur ce système ont prouvé qu'il permet de produire d'excellentes céramiques tenaces. De plus, la différence de densité qui existe entre ces deux oxydes crée un système où la technique du coulage en barbotine se heurte à de nombreuses difficultés.

4.2 Stratégie de recherche

Le coulage en barbotine étant une technologie encore très empirique, nous avons choisi d'essayer d'atteindre nos objectifs en capitalisant au maximum sur l'expérience technique du personnel du Centre (J. Côté) et sans nécessairement chercher à élucider tous les mécanismes du coulage ou à mesurer toutes les variables physico-chimiques de l'état colloïdal. Là encore, notre démarche a donc été essentiellement behavioriste.

FIGURE 1
PROCEDURE UTILISEE POUR LA TECHNIQUE DU COULAGE EN BARBOTINE

MATIERES PREMIERES

PREPARATION DES MOULES

PREPARATION DES BARBOTINES

COULAGE

DEMOULAGE

USINAGE

CUISSON

CARACTERISATION

4.3 Procédures expérimentales

La procédure expérimentale que nous avons employées a suivi le cheminement décrit par l'algorithme de la page précédente (fig. 4.1).

Chacun des éléments de cet algorithme a fait l'objet d'une analyse expérimentale particulière dont nous allons ci-dessous donner les principaux éléments.

4.3.1 Matières premières

A - Les poudres

La plupart des oxydes commercialement disponibles se présentent sous forme de poudres ayant une répartition granulométrique comprise entre 100 et 325 mailles. Pour obtenir des suspensions stables et diminuer les risques de porosité dans les pièces finies, nous avons choisi d'utiliser des poudres dont le diamètre moyen variait entre 0,5 et 2,0 microns.

B - Les solvants

La principale difficulté que pose la fabrication de céramiques du type alumine-zircone par la technique du coulage en barbotine réside dans l'obtention d'une dispersion qui soit la plus homogène possible des deux poudres dans un milieu liquide.

Pour atteindre cet objectif, nous avons essayé deux types de solvants: l'eau distillée et l'éthanol.

Chacun de ces solvants amène cependant certains problèmes. Par exemple, lorsque l'on mélange de l'alumine très fine à de l'eau, elle réagit pour former un gel d'hydroxyde d'aluminium. Il est donc préférable d'utiliser des solvants comme l'éthanol, le méthanol, etc. qui sont couramment employés comme médium de dispersion pour les poudres dites hydrophiles (oxydes de calcium et de magnésium), mais il est malheureusement très difficile de disperser à la fois l'alumine et la zircone dans de tels solvants car les particules de zircone s'agglutinent sur les particules d'alumine et provoquent la floculation. Il faudrait donc utiliser de l'eau pour disperser la zircone et de l'alcool pour l'alumine, mais comment mélanger les deux dispersions sans problème? Après bien des essais, nous avons choisi d'utiliser de l'eau, en particulier parce que cela nous permettait un plus large choix de défloculants.

C - Proportion de matières solides

La proportion de matières solides a été maintenue à 78% pour la plupart des mélanges. Pour quelques essais (dans l'éthanol, avec du silicate de sodium ou de l'acide chlorhydrique), la proportion a été ajustée à une valeur différente et sera présentée ci-dessous dans la section résultats et discussions.

D - Les dispersants

Les dispersants habituellement utilisés pour défloculer les matériaux argileux sont: le silicate de sodium

(Na_2SiO_3) et le Darvan 7 (polyélectrolyte de pH 9,5 à 10,5). Ces dispersants fonctionnent assez bien pour disperser les oxydes métalliques sauf que ces produits contiennent beaucoup d'ions sodium qui interagissent avec les oxydes lors du frittage (4.1, 4.2).

Nous avons quand même, après quelques essais choisi d'utiliser (à des fins de comparaison) le silicate de sodium et l'acide chlorhydrique mais la majorité des essais a été réalisée en employant le Dolapix CE64.

E - Les agents de frittage

Au cours des années de nombreux agents ont été utilisés pour promouvoir le frittage. Parmi ceux-ci l'oxyde de magnésium offre une très bonne performance. Il peut être introduit dans la poudre d'alumine sous diverses formes: oxydes (4.3, 4.5), sulfate (4.6), nitrate (4.7, 4.9), acétate (4.10, 4.11). Récemment les travaux de A. COHEN et al. (4.12) ont démontré que la dispersion chimique obtenue en utilisant un sel (soluble dans un solvant) était préférable à la dispersion physique créée par l'utilisation d'un broyeur (et l'emploi d'oxyde). De plus, ces travaux ont prouvé que parmi les principaux sels qui peuvent être utilisés, l'acétate de magnésium offre une performance légèrement supérieure aux autres. Nous avons donc utilisé ce composé pour doper nos poudres. La technique de dispersion (ou d'agglutination) suivante a été utilisée:

une quantité (150 grammes) de poudre d'alumine AKP30 a été mise à sécher en étuve pendant 16 heures à 250°C. Après séchage de la poudre, l'acétate de magnésium (0,03% masse) a été ajouté à l'alumine et le tout a ensuite été mélangé avec 300 mL de méthanol pendant 10 minutes puis lavé avec 300 mL de méthanol, et finalement séché à 80°C pendant 16 heures.

Après cette opération, le mélange a été calciné à 900°C pendant 2 heures, et broyé à l'aide d'un broyeur de porcelaine (billes d'alumine) pendant 3 heures. Soulignons que lors de ce broyage, presque toute la poudre s'est agglomérée aux parois du broyeur. Ce problème particulier a sûrement exercé une certaine influence sur les résultats.

Après avoir décollé la poudre des parois le mélange a été tamisé à travers un tamis de 30 mailles.

D'après les données publiées dans la littérature (4.13 - 4.15), une telle concentration de MgO devrait accroître légèrement la tenacité de notre produit, en améliorant la densification et en réduisant la croissance du grain (rôle pour lequel ZrO_2 est également très efficace).

4.3.2 Préparation des moules

Comme nous l'avons déjà rapporté au chapitre 2, nous avons utilisé des moules de plâtre ou d'alumine produisant des éprouvettes de section circulaire ou

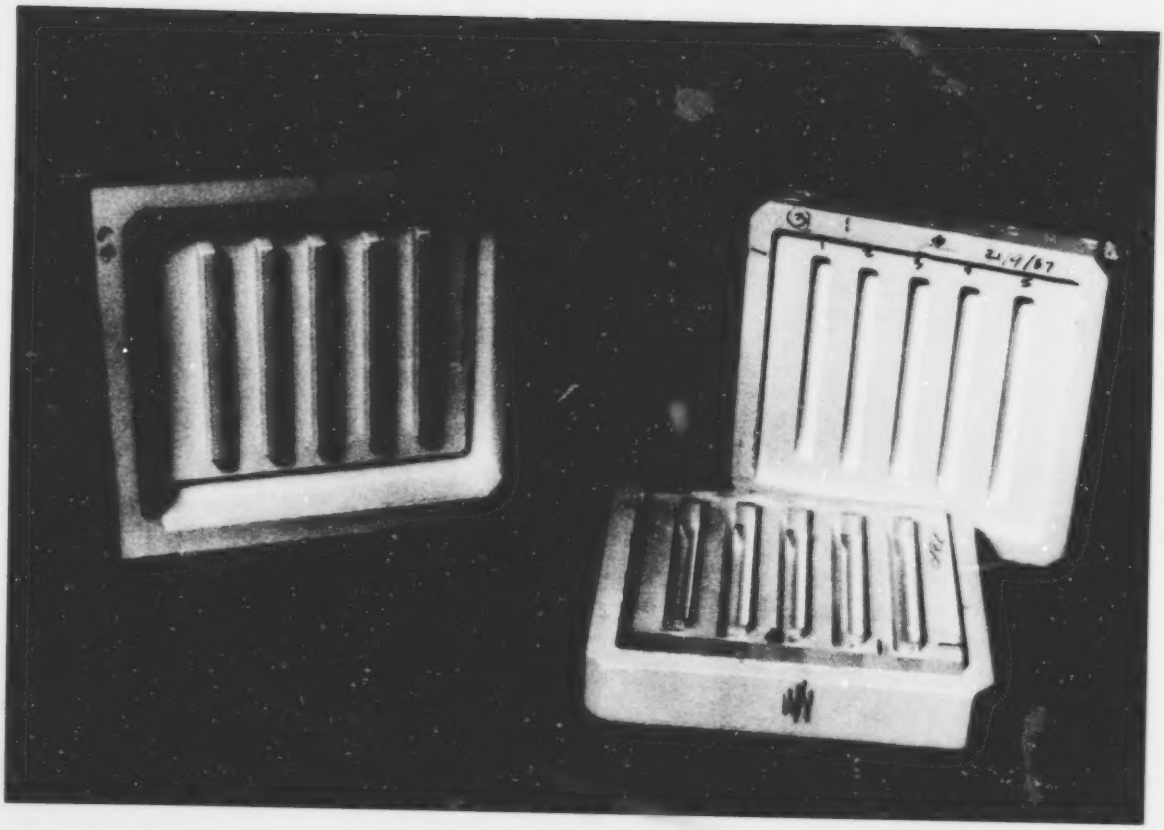


PHOTO 1

Mère du moule et moules utilisés

PHOTO 2

Moule d'alumine

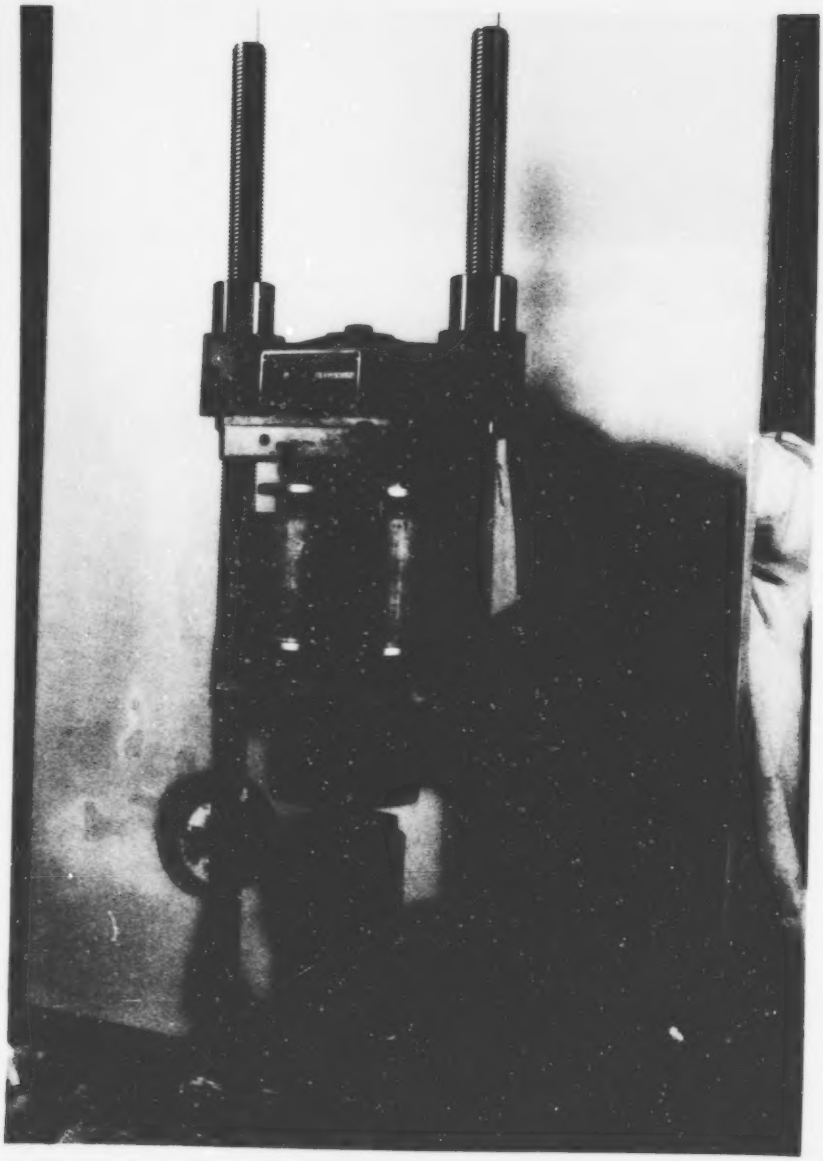


PHOTO 3

Presse utilisée pour former les cavités
dans le moule d'alumine

rectangulaire. Rappelons que pour la majorité de nos expériences nous avons utilisé un moule qui nous permettait de produire, en une seule coulée, 5 éprouvettes de section rectangulaire (voir photos 1, 2, et 3).

4.3.3 Préparation des barbotines

A - Appareils utilisés:

Trois types d'appareils ont été utilisés pour disperser les poudres;

. contenant de polyéthylène avec cylindres d'alumine;
. mélangeur commercial du type WARING;
. homogénéisateur.

(Ces équipements de dispersion ont été décrits au chapitre 2).

Contenant de polyéthylène (broyeur): toutes les formulations ont été préparées selon la même procédure de mélange soit:

. les 3/4 de la quantité de solvant (eau ou éthanol) et de défloculant étaient introduits dans une bouteille de polyéthylène;

. on ajoutait alors la quantité de zircone nécessaire et on dispersait le tout avec un mélangeur à air muni d'un agitateur spécial. Après avoir agité pendant 10 min la dispersion avec cet appareil, on introduisait

des cylindres d'alumine dans le contenant et on ajoutait graduellement l'alumine, (entre deux séquences de mélange dans le broyeur). La durée du mélange au broyeur était d'environ 3-4 heures. Le reste du solvant et du défloculant était progressivement incorporé à la dispersion.

B - mélangeur commercial (WARING):

Les mêmes étapes ont été suivies pour ce type de mélangeur sauf que tous les ingrédients ont été insérés dans le mélangeur (sans billes) et mélangés pendant 10 minutes à vitesse maximum. La dispersion ainsi produite était vidée dans un contenant de polyéthylène dans lequel on introduisait également des cylindres d'alumine. Ce contenant était ensuite posé sur le mélangeur à rouleaux qui était mis en marche pour une durée de 3-4 heures.

C - homogénéisateur

Une procédure semblable a été suivie avec ce type d'appareil mais, les résultats obtenus n'ont pas été ceux auxquels on s'attendait. En effet, plusieurs de nos barbotines ont montré un comportement rhéologique du type "dilatent" qui nuisait considérablement à l'utilisation d'un mélangeur à grande vitesse de cisaillement. Soulignons que la seule barbotine dont nous avons pu mesurer la viscosité présentait un comportement pseudoplastique. Selon W.E. WORRAL (4.16) ces types de comportement témoignent d'une défloculation incomplète; ce

qu'il exprime en ces termes (pour une barbotine pseudoplastique):

"In these suspensions... the forces of attraction between the particles are considerable. Consequently quite a strong "scaffold structure" is built up and so the yield value is high. Furthermore, even when this structure has been sheared by an applied stress, some particle links survive and serve to maintain the particles as large aggregates... At very high rates of shear breakdown is complete".

Précisons que le comportement pseudoplastique n'est pas toujours indésirable et est même recherché dans certains procédés comme l'extrusion (4.17).

B - Vieillissement

En général les suspensions subissent au cours du temps, des changements physiques et chimiques qui s'expriment pour un processus de vieillissement. Pour que les particules soient bien mouillées et que tous les changements s'effectuent nous avons laissé les barbotines au repos pour au moins 24 heures avant d'effectuer les mesures ou les essais de coulage.

C - Mesures des barbotines avant coulage

Après le vieillissement et avant le coulage nous avons effectué une série de mesures afin d'évaluer les propriétés rhéologiques de chacune des formulations

essayées. Les équipements de mesures du centre étant spécifiquement conçus pour la caractérisation des céramiques conventionnelles, les mesures obtenues lors de cette étude ne nous ont pas permis de fixer tous les paramètres exigés pour l'obtention des suspensions colloïdales parfaitement défloculées que nous cherchions à obtenir.

4.3.4 Coulage

Les barbotines dont la concentration en solides est élevée ont tendance à piéger des bulles d'air durant la dispersion des mélanges et le remplissage des moules. Avant le coulage nous avons donc placé tout d'abord les mélanges, et ensuite les moules remplis, dans un dessicateur relié à une pompe à vide, et ceci pour tous nos essais. Un vide moyen a été utilisé afin d'éviter le bouillonnement violent des mélanges. La quantité de bulles d'air retenue dans une barbotine dépend des propriétés rhéologiques de cette barbotine, les bulles d'air montent donc rapidement à la surface des barbotines dilatantes tandis qu'elles sont retenues dans les mélanges pseudoplastiques et plastiques.

4.3.5 Démoulage et traitement des échantillons

Après le coulage et un séchage partiel, les échantillons ont été soumis à trois opérations: le démoulage, le séchage, la pré-cuisson.

A - le démontage:

A la sortie des moules (plâtre ou alumine), les échantillons sont très fragiles et on doit éviter d'introduire des micro-fissures dans les pièces.

Pour aider au démontage, des disques de plastique constituant les cheminées de coulage avaient préalablement été vaporisées avec un agent de démoulage (5% silicone). Ce traitement empêche aussi les échantillons de coller aux parois du disque et de fissurer lors du retrait primaire (après succion du solvant par la paroi filtrante). Les échantillons sont alors dégagés doucement de leur cavité respective. Les éprouvettes sont ensuite identifiées et marquées pour mesurer le retrait total (deux points distants de 8 cm).

B - Séchage:

Le séchage est une étape délicate pour ce type de matériau car la finesse des particules (0,5 - 2,0 microns) provoque la formation d'une structure dense qui empêche le solvant de migrer du centre de l'éprouvette vers l'extérieur de façon graduelle. Si la température et la vitesse d'assèchement sont trop élevées, il se produit, à l'intérieur des pièces, des gradients de séchage qui à leur tour amorcent une fissuration de l'échantillon.

Le séchage doit donc être ajusté à la dimension des pièces produites. Après quelques essais infructueux

nous avons fixé les paramètres suivants: début à basse température (50°C) pour les premiers 70% d'eau puis monter à 100°C pour le séchage complet des échantillons.

C - Pré-cuisson:

Après avoir séché à 100% les échantillons en étuve nous avons procédé à une pré-cuisson (900°C pendant 10 heures) pour être en mesure d'usiner les prismes selon les dimensions requises par la norme choisie (4.18).

A ce stade des opérations une partie de la section de certaines éprouvettes a été encochée pour mesurer la tenacité.

4.3.6 Usinage

Après cette pré-cuisson nous avons dégrossi (sans eau) les échantillons (afin d'enlever les cheminées) avec une scie à diamants.

Après cette opération nous avons rectifié et poli ces échantillons à la main sur un papier abrasif (CARBIMET #600) en tenant compte du retrait total moyen (12,5%) qui se produirait après une cuisson à 1550°C pendant 1½ heure.

Toutes ces opérations avaient pour but d'obtenir des échantillons ayant les mêmes dimensions: 6,50 x 8,60 x 90,0 mm, et des faces parallèles et planes. La photo 4

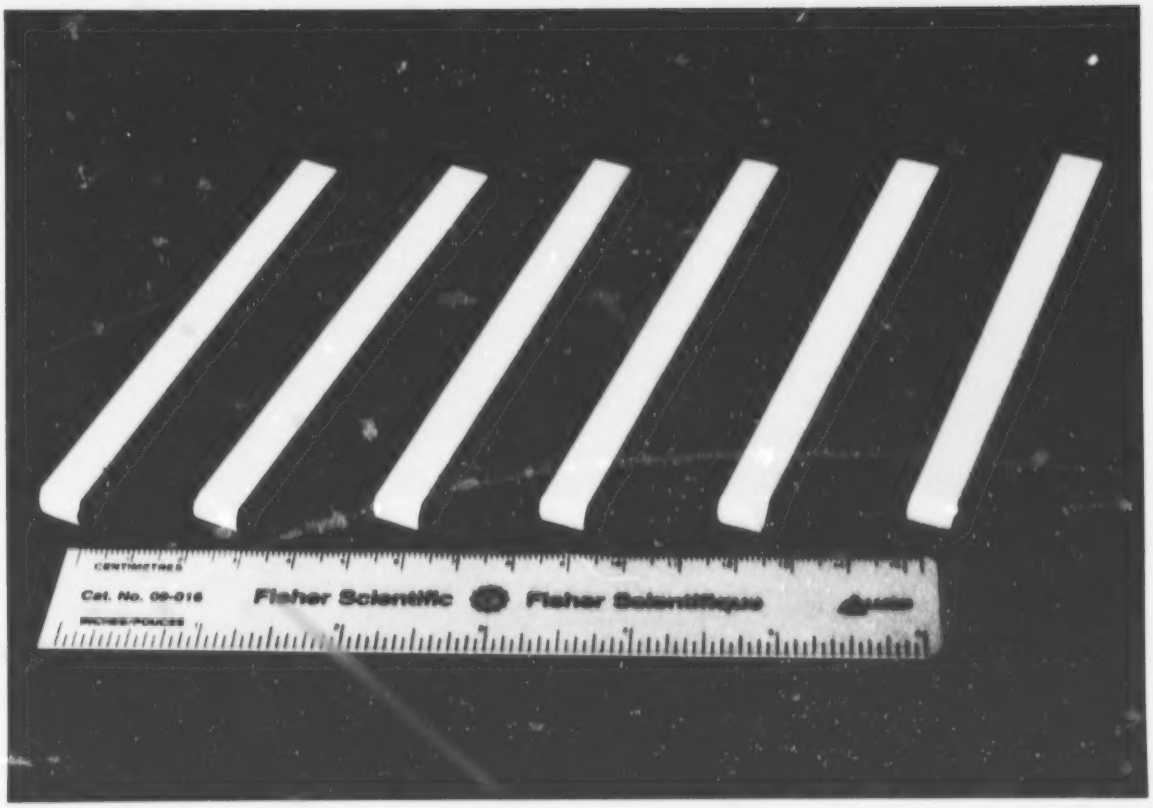


PHOTO 4

Echantillons finis (cuisson à 1500°C)

montre les échantillons après cuisson.

4.3.7 Cuisson

Après des essais préliminaires, nous avons ajusté les températures de cuisson aux compositions des échantillons. Le cycle de cuisson a été relativement lent, car la texture même des échantillons (très dense), empêchait une homogénéisation rapide de la température.

Toutes les cuissons ont été effectuées au four électrique (atmosphère oxydante), la montée en température se faisant à la vitesse de 30°C à l'heure avec un palier en fin de cuisson de 1,5 heure. Le refroidissement s'effectuait sur une période de 24 heures. Les températures des paliers ont été ajustées aux diverses formulations (mais la durée des paliers a été maintenue à une valeur constante).

Une recuisson à 1000°C, a été effectuée pour tous les échantillons afin d'enlever toutes contraintes résiduelles. La montée en température se faisait à la vitesse de 150°C à l'heure avec un palier en fin de cuisson de 1 heure. Le refroidissement s'effectuant de la même façon que précédemment.

4.3.8 Caractérisation

a) densité après cuisson:*

Après cuisson, les échantillons ont été pesés puis

déposés dans un récipient d'eau (déminéralisée), portés à ébullition pendant 5 heures et refroidis pendant 21 heures. Les échantillons ont ensuite été repesés dans l'eau et repesés pour obtenir le poids saturé. La densité après frittage (masse volumique) a été calculée en divisant le poids à sec par le poids de l'éprouvette saturée moins le poids de l'éprouvette immergée.

b) porosité totale:*

La porosité totale peut être obtenue avec un porosimètre à mercure ou par la différence entre le poids de l'éprouvette saturée et le poids à sec (en valeur absolue).

c) module de rupture:

Les essais de module de rupture ont été effectués à l'aide d'une machine de traction Instron. La vitesse de charge a été fixée pour tous les échantillons à 1mm/min. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM C651 (Flexural Strength of Manufactured Carbon and Graphite Articles Using Four-Point Loading at Room Temperature).

---

* Les essais de masse volumique et de porosité totale ont été effectués selon la norme ASTM C373 (Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whitemare Products).

d) tenacité:

Pour mesurer la tenacité des échantillons, nous avons adopté la procédure suivie par S.G. WHITEWAY et al. (4.19), ceci afin de disposer d'une base de comparaison (car ces auteurs ont analysé le comportement des céramiques Al_2O_3-ZrO_2).

e) analyses morphologiques:

Pour caractériser l'état de dispersion des particules de zircone dans la matrice d'alumine nous avons utilisé un analyseur d'image couplé à un microscope électronique.

4.4 Résultats et discussions

Nous avons consigné au Tableau 2 les dosages et les méthodes de préparation de toutes les formulations essayées. Les formulations 3 à 9 doivent être considérées comme des essais préliminaires de défloculation et de coulage. Les formulations 3 à 53 ont été coulées sous forme d'échantillons cylindriques. Toutes les autres formulations ont été coulées sous forme de prismes.

(Noter que quelques formulations ont été reprises dans les mêmes conditions pour vérifier la reproductibilité des résultats).

TABLEAU 4.1
DOSAGE DES FORMULATIONS

MATIERES PREMIERES	PROPORTIONS (%)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Alumine Alcoa A.12	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alumine AKP 30	-	100,00	100,00	80,00	80,00	85,00	-	-	77,50	80,00	80,00
Alumine CR 15	-	-	-	-	-	-	80,00	-	-	-	-
Zircone Zirox TR	-	-	-	20,00	-	-	-	-	22,50	20,00	-
Zircone SC 15	-	-	-	-	20,00	15,00	20,00	-	-	-	20,00
Alkoxyde (AlZrMg)	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-
MOO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Ethanol	-	-	52,70	-	-	-	-	-	-	-	-
Eau	22,22	20,80	-	22,22	22,22	22,22	22,22	74,00	125,00	125,00	22,22
Na SiO (type O)	-	-	-	-			-	-	-	-	-
HCL (6N)	0,68	-	-	-			-	-	-	-	-
CE64	-	0,31	0,60	0,33	0,33	0,33	0,33	1,17	-	-	0,33

TABLEAU 4.2
RESULTATS DES ESSAIS - MOULE DE PLATRE

FORMULATION IDENTIFIEE	PROCEDURES MISE EN FORME			BARBOTINE					CARACTERISATION APRES CUISSON							
	DISPERSION (1)	MOULE (2)	FORME (3)	DENS. g/cm³	pH	TEMP. °C	VISCOSITE Gall. (4)	VISCOSITE Brook (5)	°C	MASSE VOL. (g/cm³)	G.A. (8)	P.A. % (9)	ABS. %	RETRAIT TOTAL %	MOR. MPa	TENACITE Mpa √m
1A	B	P	C	2,64	4,44	25	315	350	1500 1550 1600	3,095 - -	3,802 - -	0,186 - -	6,023 - -	6,275 - -	151 - -	- - -
2A	B	P	C	2,90	9,30	30	235	1863	1500 1550 1600	3,935 3,962 3,965	3,944 3,969 3,967	0,002 0,002 0,001	0,061 0,046 0,015	12,750 12,625 11,813	218 184 209	- - -
3A	B	P	C	1,85	-	23	325	-	1500 1550 1600	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
4A.1	W	P	C	2,62	9,10	23	327	-	1500 1550 1600	4,150 - -	4,157 - -	0,002 - -	0,041 - -	11,780 - -	304 - -	- - -
4C.1	P	P	C	2,75	9,40	32	325	-	1500 1550 1600	4,137 - -	4,153 - -	0,004 - -	0,097 - -	12,851 - -	285 - -	- - -
4E.1	B	P	C	2,70	9,46	25	330	196	1500 1550 1600	4,158 - -	4,166 - -	0,002 - -	0,045 - -	11,406 - -	273 - -	- - -
4G.1	W	P	P	2,65	8,85	63	343	102	1500 1550 1600	4,161 - -	4,172 - -	0,002 - -	0,060 - -	11,850 - -	216 - -	- - -
4I.1	P	P	P	2,62	9,18	25	345	138	1500 1550 1600	4,143 - -	4,153 - -	0,002 - -	0,055 - -	12,667 - -	195 - -	- - -
4K.1	B	P	P	2,63	9,10	25	310	140	1500 1550 1600	3,920 - -	4,117 - -	0,047 - -	1,211 - -	11,594 - -	183 - -	- - -
5A.1	B	P	C	2,79	9,06	23	330	-	1500 1550 1600	4,196 - -	4,250 - -	0,013 - -	0,300 - -	11,566 - -	266 - -	- - -
5D.1	B	P	P	2,65	9,05	24	336	172	1500 1550 1600	4,198 4,226 -	4,220 4,235 -	0,005 0,002 -	0,126 0,045 -	12,250 12,500 -	232 319 -	- - -
5F.1	B	P	P	2,71	9,24	24	337	155	1500 1550 1600	4,184 4,198 4,195	4,211 4,227 4,232	0,006 0,007 0,009	0,150 0,170 0,212	12,250 11,625 12,125	236 252 226	2,821 3,400 4,450
5H.1	B	P	P	2,63	-	25	320	250	1500 1550 1600	4,152 4,215 4,210	4,220 4,217 4,231	0,016 0,000 0,005	0,389 0,010 0,119	13,125 12,875 12,125	- - 209	- - -
6B.1	B	P	P	2,63	9,04	25	330	190	1500 1550 1600	4,095 4,142 4,139	4,106 4,142 4,150	0,003 0,000 0,003	0,064 0,005 0,064	13,250 12,875 13,125	191 255 250	- - -
9A.1	B	P	C	-	10,14	25	90	-	1500 1550 1600	3,757 - -	4,043 - -	0,071 - -	1,880 - -	- - -	- - -	- - -
11A.11	B	P	C	2,74	9,24	24	300	510	1500 1550 1650	4,108 - -	4,229 - -	0,029 - -	0,696 - -	13,153 - -	240 - -	- - -

TABLEAU 4.3
RESULTATS DES ESSAIS - MOULE D'ALUMINE

FORMULATION IDENTIFIEE	PROCEDURES MISE EN FORME			BARBOTINE					CARACTERISATION APRES CUISSON								
	DISPERSION (1)	MOULE (2)	FORME (3)	DENS. g/cm³	pH	TEMP. °C	VISCOSITE Gall. (4)	VISCOSITE Brook (5)	°C	MASSE VOL. (g/cm³)	G.A. (8)	P.A. % (9)	ABS. %	RETRAIT TOTAL %	MOR. MPa	TENACITE Mpa √m
4B.1	W	A	C	2,68	9,14	23	332	-	1500	4,125	4,195	0,007	0,172	12,952	279	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
4D.1	P	A	C	2,75	9,40	32	325	-	1500	4,154	4,160	0,001	0,053	11,347	322	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
4F.1	W	A	P	2,65	8,85	63	343	102	1500	4,147	4,155	0,002	0,047	12,375	208	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
4H.1	P	A	P	2,62	9,18	25	345	138	1500	4,149	4,164	0,004	0,087	12,875	246	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
4J.1	B	A	P	2,63	9,10	25	310	140	1500	3,971	4,094	0,027	0,695	11,750	141	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
5B.1	B	A	C	2,79	9,06	23	330	-	1500	4,214	4,247	0,008	0,185	11,396	365	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
5C.1	B	A	P	2,65	9,05	24	336	172	1500	4,193	4,212	0,004	0,106	12,750	228	-
									1550	4,207	4,216	0,002	0,050	12,875	239	-
									1600	4,221	4,230	0,002	0,053	12,188	223	-
5E.1	B	A	P	2,71	9,24	24	337	155	1500	4,192	4,204	0,003	0,068	12,375	244	4,672
									1550	4,198	4,206	0,002	0,048	12,125	184	3,577
									1600	4,204	4,213	0,002	0,052	11,750	250	3,584
5G.1	B	A	P	2,63	8,95	25	327	255	1500	4,092	4,192	0,024	0,581	13,625	-	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	4,133	4,215	0,019	0,470	13,833	-	-
6A.1	B	A	P	2,63	9,04	25	330	190	1500	4,118	4,170	0,012	0,302	12,250	219	-
									1550	4,155	4,159	0,001	0,023	12,687	233	-
									1600	4,154	4,163	0,002	0,057	12,125	256	-
7A.1	B	A	P	2,63	9,15	25	-	-	1500	3,492	4,231	0,175	5,001	15,875	85	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
8A.1	B	A	-	1,71	5,89	24	-	610	1550	-	-	-	19,300	-	-	-
									1600	-	-	-	11,252	-	-	-
									1650	-	-	-	5,187	-	-	-
10A.1	B	A	C	2,68	10,21	27	305	820	1500	4,072	4,094	0,005	0,130	-	-	-
									1550	-	-	-	-	-	-	-
									1600	-	-	-	-	-	-	-
11B.1	B	A	P	2,73	8,99	27	287	655	1500	4,020	4,225	0,048	1,204	13,750	195	-
									1550	4,151	4,202	0,012	0,293	13,500	248	-
									1600	4,154	4,219	0,014	0,346	14,333	243	-

LEGENDES TABLEAUX 4.2 et 4.3

1) W= dispersion avec mélangeur domestique (waring blender)
P= homogénéisateur (Polytron)
B= broyeur à cylindres

2) A= coulée en moule d'alumine
P= coulée en moule de plâtre

3) C= forme de moule utilisé (cylindres)
P= forme de moule utilisé (prismes)

4) Viscosité apparente "Gallenkamp"

5) Viscosité "Brookfield"

8) Gravité spécifique apparente
$T = \frac{\text{poids sec}}{\text{poids sec - poids suspendu}}$

9) Porosité apparente
$P = \frac{\text{poids saturé - poids sec}}{\text{poids saturé - poids immergé}}$

10) Absorption en pourcentage
$A = \frac{\text{poids saturé - poids sec}}{\text{poids sec}} \times 100$

Les dosages des différentes formulations qui ont été essayées sont présentés au Tableau 4.1, tandis que les principaux résultats des essais de caractérisation (avant et après cuisson) sont colligés aux tableaux 4.12 et 4.3.

Un examen attentif de ces données soulève, sur quelques grands thèmes, autant de questions qu'il fait apparaître de corrélations. Nous allons ci-dessous résumer brièvement les certitudes que nous croyons avoir acquises ainsi que les problèmes qu'il nous reste à résoudre.

4.4.1 Influence de la nature physico-chimique des barbotines

La coulabilité d'une barbotine de coulage est une variable technologique qui dépend de la structure même de la suspension solide-liquide et qui peut donc être corrélée à une variable qui gouverne cette structure, et qui est le pH, ou à une autre variable qui traduit cette structure, et qui est la viscosité. (Rappelons que dans le cas des métaux liquides, il n'existe pas de corrélation simple entre la coulabilité et la viscosité).

Pour la plupart des suspensions, la viscosité apparente (telle que mesurée au viscosimètre GALLENKAMP) diminue très rapidement quand le pH passe du domaine acide (4.5) à la valeur neutre (7). Une augmentation de

basicité cause une diminution assez faible jusqu'à un pH de 9.5-10. Au-delà de cette valeur, la viscosité croît très rapidement. Ce comportement général recouvre en fait de nombreuses particularités et plusieurs exceptions car la nature du défloculant utilisé joue un rôle considérable et on ne peut s'en remettre à un simple ajustement du pH pour contrôler la coulabilité d'une barbotine. La Figure 4.1 constitue une excellente illustration de ce dernier point car elle montre bien que, pour les barbotines Al_2O_3-ZrO_2 que nous avons élaborées, il n'y avait aucune corrélation nette entre le pH et la coulabilité optimale. Et, chose plus surprenante, la fig. 4.2 démontre qu'il n'existe pas de corrélation nette entre le module de rupture après cuisson et la coulabilité; il semble toutefois qu'une augmentation de la coulabilité accroisse la probabilité d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques, et la valeur la plus faible du MOR est bien obtenue à la plus basse coulabilité. On s'attendrait à ce que cette corrélation entre la coulabilité et le MOR apparaisse plus clairement car une coulabilité élevée favorise l'élimination des bulles emprisonnées dans la barbotine et diminue donc les défauts de coulage, (soulignons toutefois que la montée d'une bulle dans une suspension est gouvernée par l'ensemble du comportement rhéologique, et non pas seulement par la coulabilité).

Cette complexité des relations entre le pH et la qualité de la barbotine apparaît également dans le fait qu'il nous a été possible d'obtenir une bonne défloculation à pH= 4.4 (formulation no.1), valeur à laquelle

la plupart des suspensions floculent. Néanmoins, ce cas constitue une exception et les meilleurs résultats ont été obtenus pour un pH situé entre 9,0 et 9,5 (formulations 4 et 5). Nous avons par ailleurs observé que le démoulage s'effectue plus aisément et plus rapidement à pH= 9,0 qu'à pH= 4,5. Soulignons que le coulage à un pH fortement acide occasionne la détérioration rapide des moules de plâtre (pitting).

A. Remarque sur la corrélation coulabilité-viscosité

La Figure 4.3 montre qu'il existe, dans la plupart des barbotines que nous avons étudiées, une corrélation assez nette entre la coulabilité et la viscosité. Cette corrélation démontre - si besoin était - l'utilité du viscosimètre GALLENKAMP pour le contrôle de la qualité des barbotines, mais ne veut pas dire que l'utilisation d'un viscosimètre est inutile, car l'usage de ce dernier permet de caractériser de façon plus fine le comportement rhéologique des barbotines, et d'atteindre une qualité optimale dans le produit fini.

4.4.2 Influence du mode de préparation de la barbotine

Comme nous l'avons déjà souligné, la technologie du coulage en barbotine repose toute entière sur l'élaboration d'une dispersion parfaitement défloculée et stable au cours du temps. Pour créer cette défloculation et provoquer une dispersion maximale de la poudre solide dans le corps du liquide on peut utiliser des agents chimiques ou des moyens mécaniques, mais ces deux

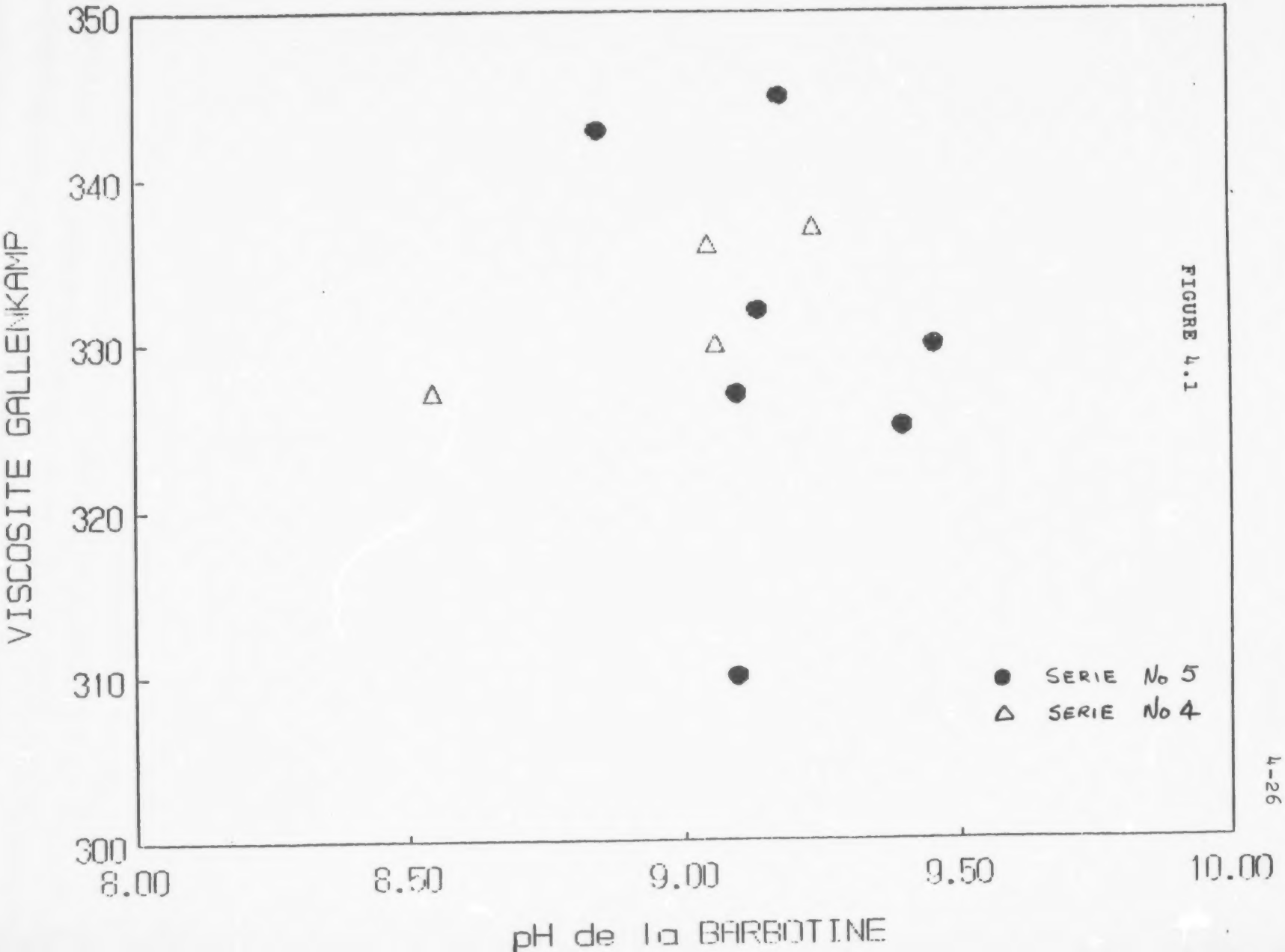

350
340
330
320
310
300
8.00
8.50
9.00
9.50
10.00
VISCOSITE GALLENKAMP
pH de la BARBOTINE
SERIE No 5
SERIE No 4

FIGURE 4.1

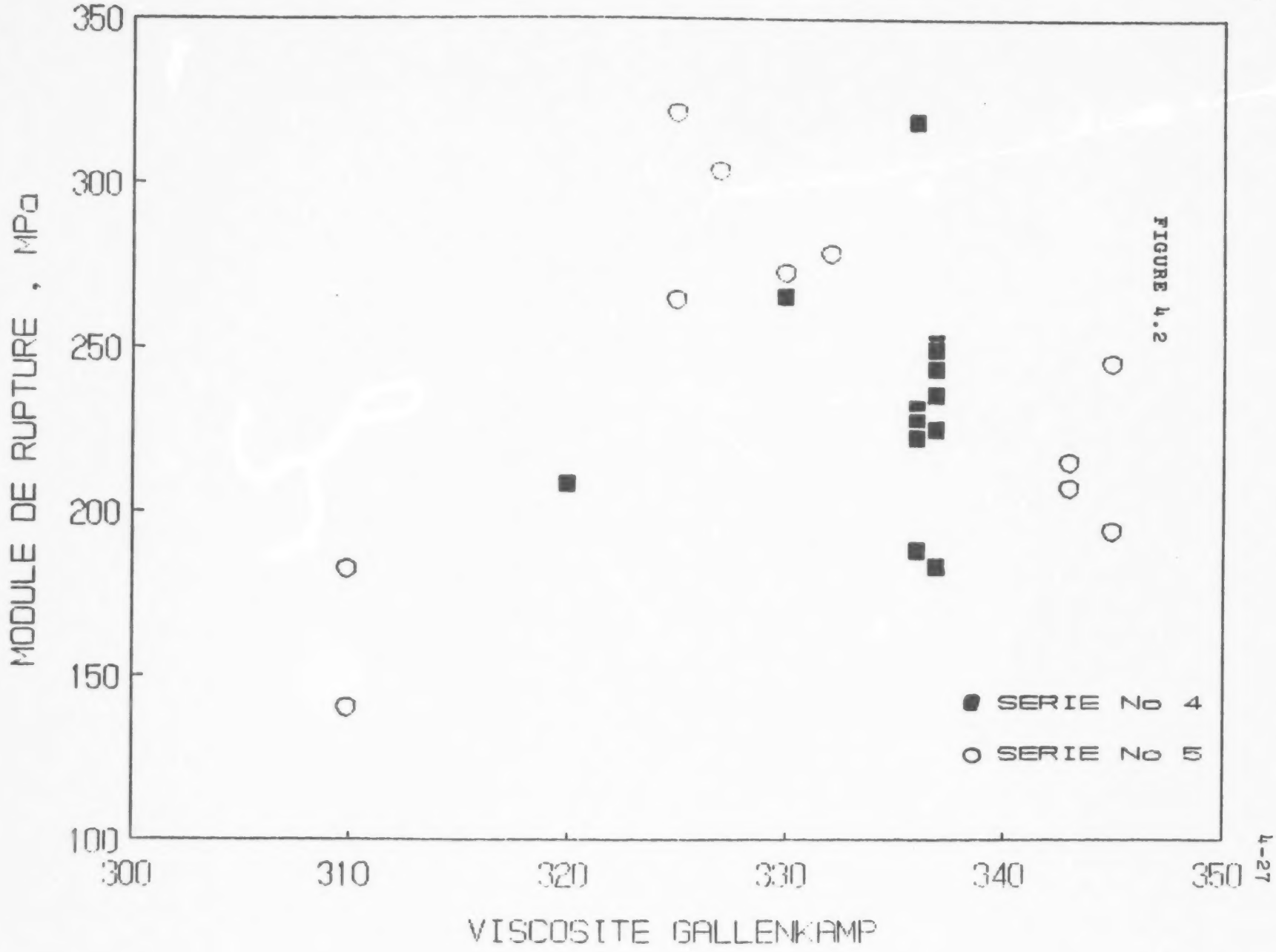
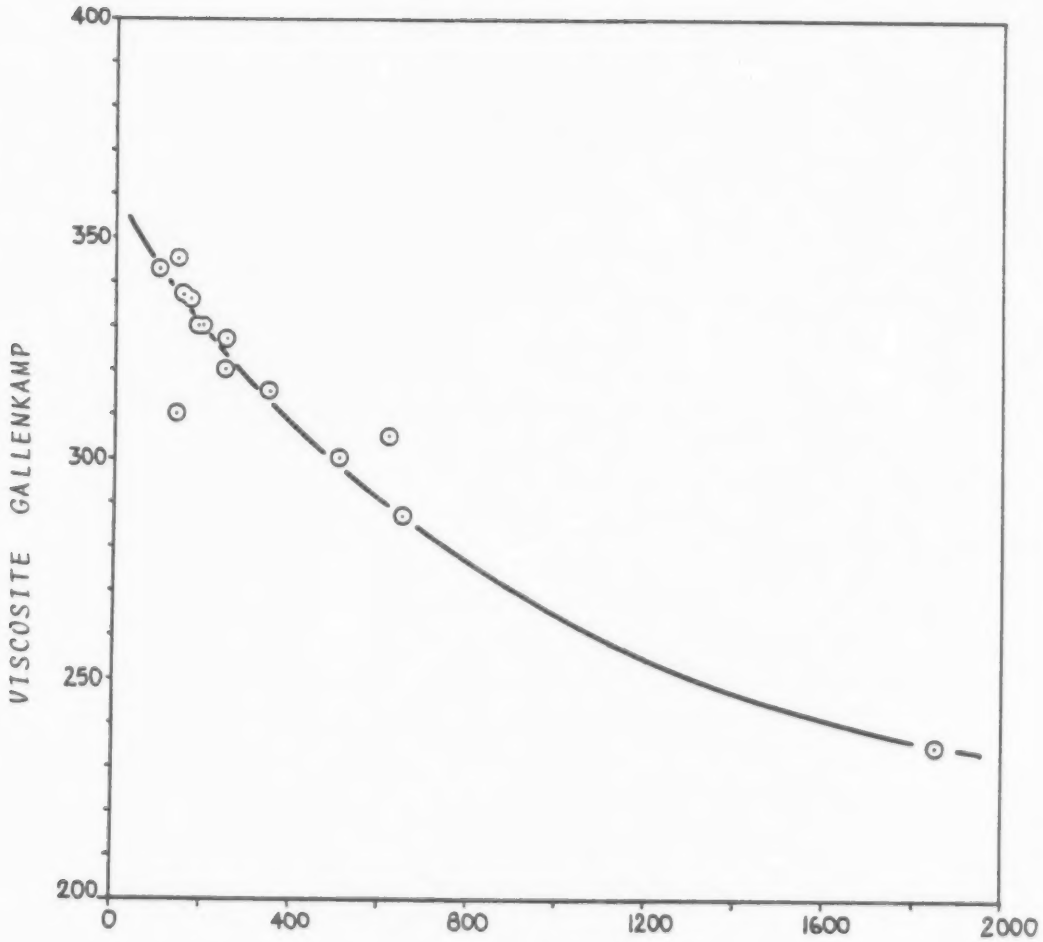

MODULE DE RUPTURE , MPa
350
300
250
200
150
100
300
310
320
330
340
350
VISCOSITE GALLENKAMP
SERIE No 4
SERIE No 5

FIGURE 4.2

FIGURE 4.3


400
350
300
250
200
0
400
800
1200
1600
2000
VISCOSITE GALLENKAMP
VISCOSITE, centipoises.
(Viscosimètre Brookfield)

techniques se complètent plus qu'elles n'entrent en compétition: les défloculants étant utilisés pour stabiliser les dispersions créées par des moyens mécaniques.

La formulation no.4 a été utilisée pour vérifier l'influence du mode de dispersion utilisé pour la préparation de la barbotine (le défloculant choisi étant le CE64). Ces trois modes de dispersion correspondaient respectivement à l'utilisation d'un broyeur (contenant de polyéthylène avec cylindres d'alumine), à celle d'un mélangeur domestique (WARING BLENDER), et à l'emploi d'un homogénéisateur (POLYTRON). Les résultats présentés aux tableaux 4.4 et 4.5 démontrent que l'utilisation des deux derniers appareils crée une agitation violente du liquide et favorise probablement la création d'une bonne dispersion. Rappelons que l'utilisation de l'homogénéisateur n'a toutefois pas toujours été possible puisque certaines barbotines présentaient un comportement rhéologique du type "dilatant".

Les données des tableaux 4.4 et 4.5 présentent également une corrélation qui mérite d'être soulignée. Pour la fabrication de cylindres, les moules de plâtre offrent toujours une meilleure performance (quant à la pièce produite) que les moules d'alumine, mais on retrouve la situation inverse dans le cas des échantillons prismatiques. Cette corrélation peut n'être qu'apparente et provenir d'un échantillonnage trop limité, mais nous croyons qu'il y a là matière à plus ample recherche.

TABLEAU 4.4

ALUMINE AKP 30 / ZIROX TR (20%)				
MOYEN DE DISPERSION UTILISÉ	MOULE	RETRAIT TOTAL %	ABSORPTION	MOR MPa
CONTENANT AVEC CYLINDRES D'ALUMINE	alumine	12,375	0,047	208
	plâtre	11,406	0,045	272
WARING-BLENDER	alumine	12,952	0,172	279
	plâtre	11,780	0,041	303
POLYTRON	alumine	12,851	0,097	265
	plâtre	11,747	0,033	322

Influence du mode de préparation de la barbotine. (Formes utilisées: cylindres, température de cuisson 1500°C, palier 1½ heure).

TABLEAU 4.5

ALUMINE AKP 30 / ZIROX TR (20%)				
MOYEN DE DISPERSION UTILISÉ	MOULE	RETRAIT TOTAL %	ABSORPTION	MOR MPa
CONTENANT AVEC CYLINDRES D'ALUMINE	alumine	11,594	1,211	183
	plâtre	11,750	0,695	141
WARING-BLENDER	alumine	12,375	0,047	208
	plâtre	11,850	0,060	216
POLYTRON	alumine	12,875	0,087	246
	plâtre	12,667	0,055	195

Influence du mode de préparation de la barbotine. (Formes utilisées: prismes, température de cuisson 1500°C, palier 1½ heure).

4.4.3 Influence de la nature des moules et de la température de frittage

Le Tableau 4.6 présente les résultats des modules de rupture en fonction de la nature des moules, alumine ou plâtre, et ce pour une température de frittage donnée (1500°C). On remarque que les deux types de moules offrent des performances quasiment identiques en ce qui a trait à la qualité du produit fini. Cette conclusion semble en désaccord avec les remarques que nous avons effectuées à propos des tableaux 4.4 et 4.5. Cette dichotomie devrait être résolue par des recherches ultérieures car elles soulèvent un problème qui est d'une très grande importance technologique. Soulignons en dernier lieu que l'utilisation de moule de plâtre serait susceptible d'introduire des impuretés (surtout le Ca) à la surface des échantillons.

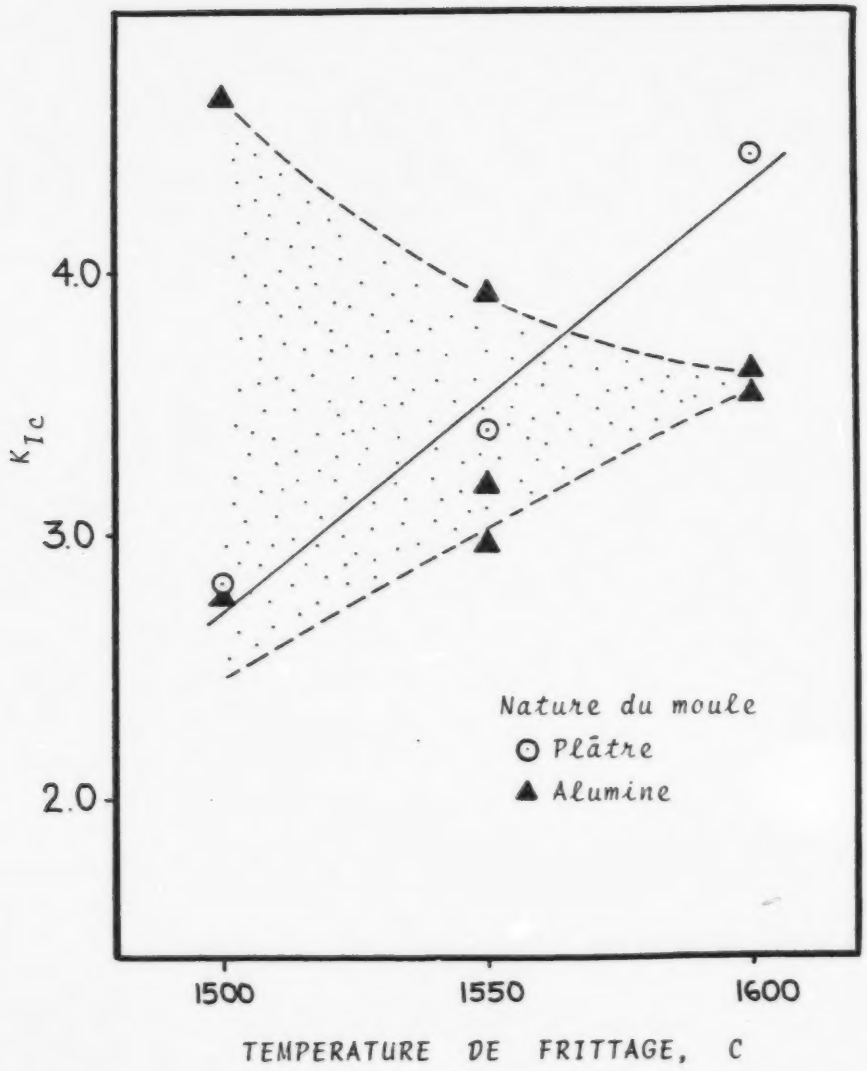
La figure 4.6 montre la relation qui existe, pour chaque type de moule, entre la tenacité (telle que mesurée par la variable K_IC) et la température de frittage. On remarque immédiatement que la dispersion des valeurs de K_IC diminue lorsque la température de frittage augmente (ceci est particulièrement visible pour les moules d'alumine). Cette observation est en parfait accord avec les théories classiques selon lesquelles les augmentations de la température du frittage amènent un accroissement de la densification et diminuent la probabilité d'existence des défauts. Sur ce graphique les moules de plâtre et d'alumine semblent offrir des performances, encore une fois très différentes, et ceci confirme la validité de la suggestion que nous avons effectuée ci-dessus.

La droite que nous avons tracée pour les échantillons coulés en moule de plâtre doit être considérée avec réserve car les travaux de W. Klading et al.(4.20) ont démontré que la température optimale de frittage des composites Al_2O_3-ZrO_2 se situe vers 1600°C lorsque la proportion de zircone est égale à 15% mais diminue ensuite lorsque la proportion de zircone augmente au-delà de cette valeur. Or, les échantillons considérés sur la figure 4.6 contiennent 20% de zircone.

TYPES DE COULEES	MODULE DE RUPTURE MPa	
	FORMULATIONS 4	5
Plâtre	304	266
	265	232
	273	319
	216	236
	195	252
	183	226
	-	209
Moyenne	239	249
Alumine	279	365
	322	228
	208	189
	246	223
	141	244
	-	184
	-	250
Moyenne	239	240

NOTE: Les formulations no.4 ont été obtenues en utilisant les trois modes de dispersion. Les formulations no.5 ont été élaborées en utilisant seulement le broyeur à cylindres (température de cuisson 1500°C).

FIGURE 4.6


4.0
3.0
2.0
K_{Ic}
Nature du moule
Plâtre
Alumine
1500
1550
1600
TEMPERATURE DE FRITTAGE, C

4.4.4 Influence de la température de frittage, de la nature des solvants et de la nature des défloculants

A la figure 4.8 on remarque pour la formulation no.2 que l'alumine pure est plus facile à fritter que l'alumine-zircone. De façon quelque peu surprenante l'utilisation du silicate de sodium comme défloculant permet d'obtenir une assez bonne densité. Puisqu'il est connu que, dans un tel cas, le sodium se combine avec l'alumine pour former de l'alumine béta et que cette formation se fait avec un accroissement de dimensions considérables, il est probable que l'effet bénéfique du silicate de sodium est dû presque essentiellement à son pouvoir défloculant.

Sur ce graphique également l'accroissement de la température provoque pour toutes les formulations une augmentation de la densité relative, nous incite à penser que la température optimale du frittage se situe probablement au-delà de 1600°C.

Les essais de la figure 4.7 montrent des tendances pas très nettes des résultats du module de rupture en fonction de la température de frittage, ceci étant dû probablement au nombre d'essais effectué.

4.4.5 Remarque sur la porosité et sur sa mesure

La porosité des échantillons a été partiellement caractérisée en utilisant la méthode d'immersion. les résultats présentés aux tableaux 4.2 et 4.3 nous incitent

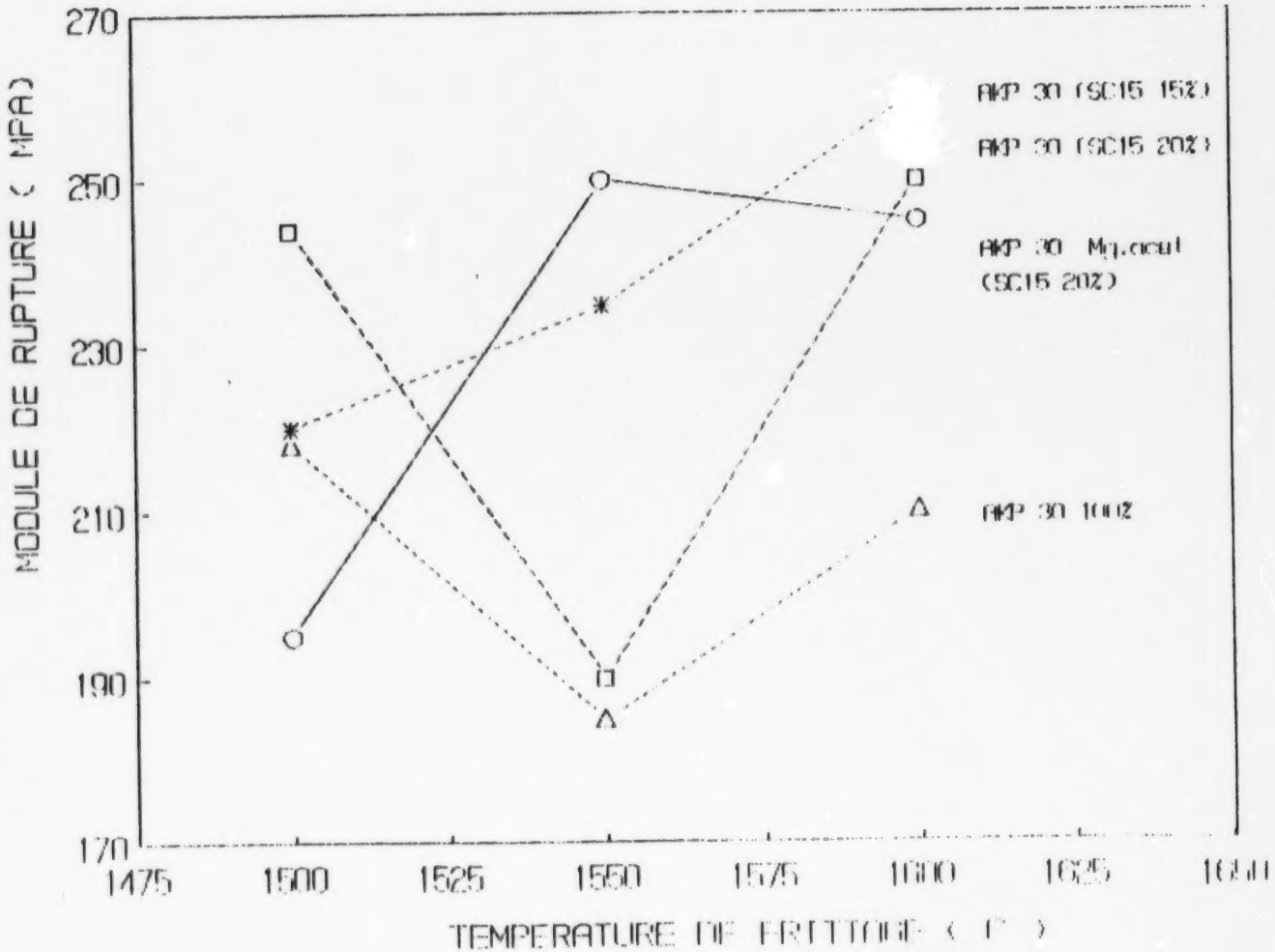

270
250
230
210
190
170
MODULE DE RUPTURE (MPA)
1475
1500
1525
1550
1575
1600
1625
1650
TEMPERATURE DE FRITTAGE (C)
BMP 30 (SC15 15%)
BMP 30 (SC15 20%)
BMP 30 Mg.acet
(SC15 20%)
BMP 30 100%

FIGURE 4.7

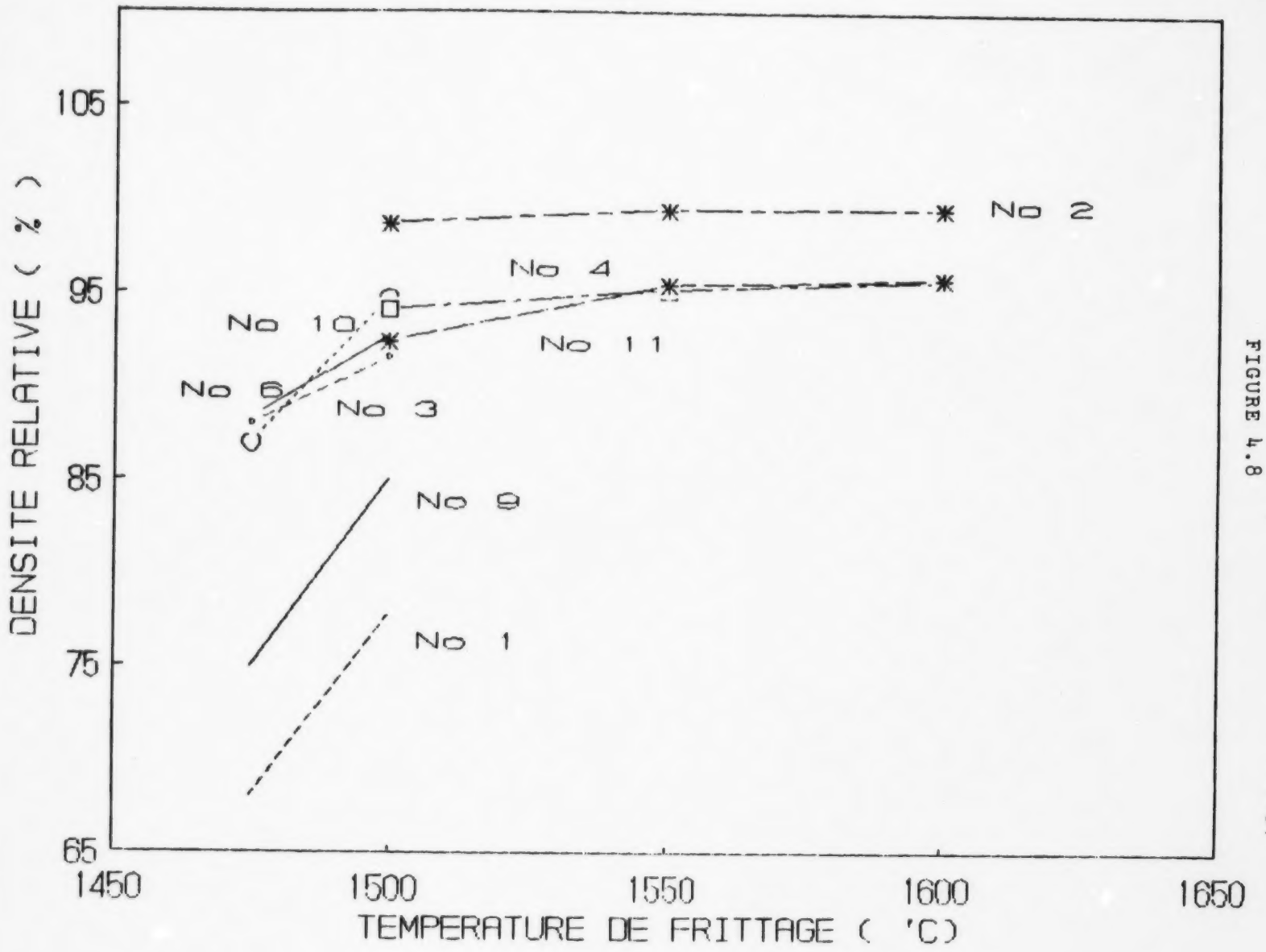
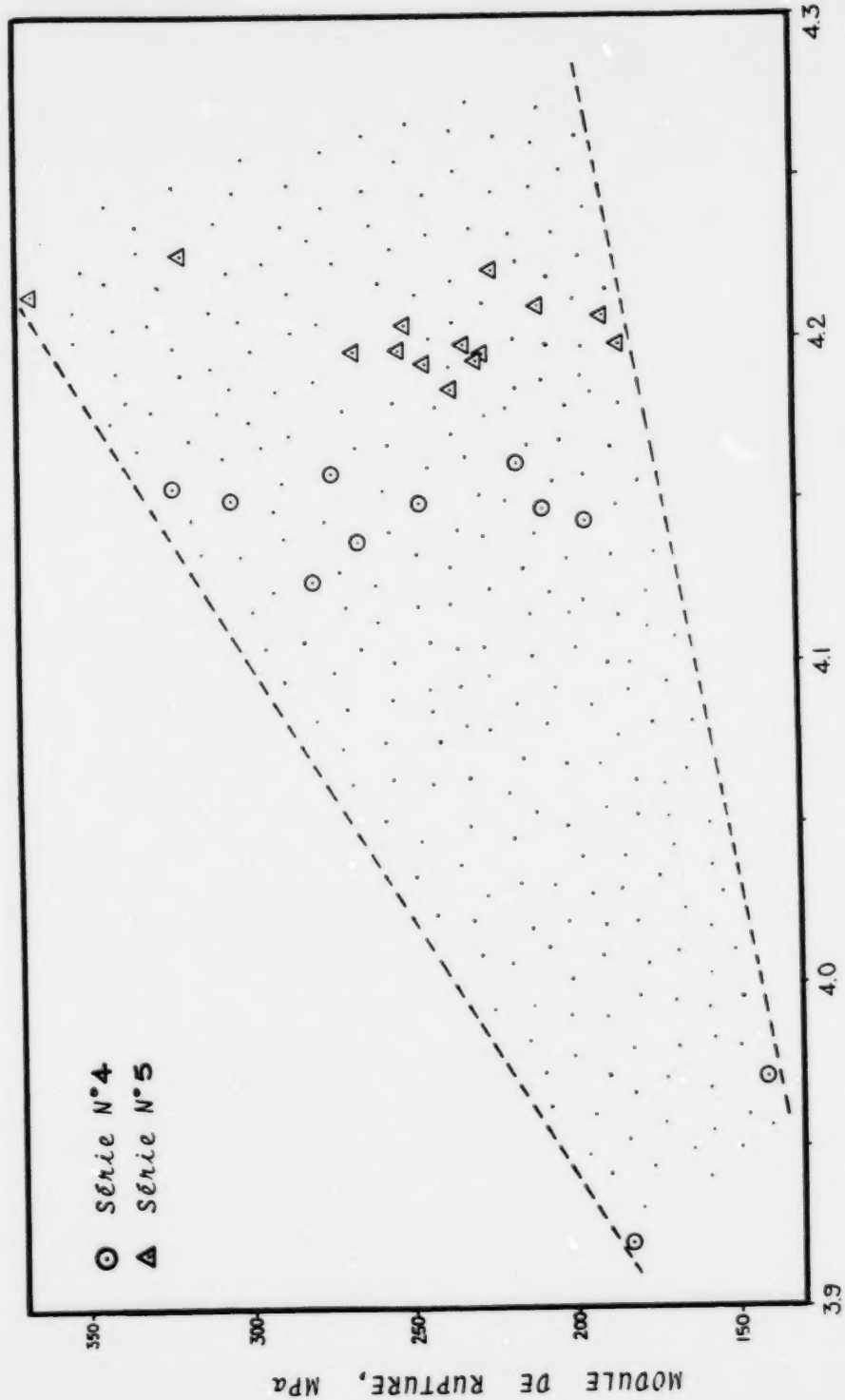

DENSITE RELATIVE (%)
105
95
85
75
65
1450
1500
1550
1600
1650
TEMPERATURE DE FRITTAGE (°C)
No 2
No 4
No 10
No 11
No 6
No 3
No 9
No 1

FIGURE 4.8

à penser que cette méthode n'est pas la mieux adaptée pour ce genre de mesures sur ce type d'échantillon, la figure 4.9 montre qu'il n'existe pas de corrélation très claire entre la masse spécifique et le module de rupture. Ce manque de corrélation traduit peut-être seulement le fait que nous n'avons pas tenu compte de la porosité fermée. Or malgré la désaération sous vide de la barbotine avant et après coulage, il reste souvent plusieurs petites bulles dans l'échantillon, bulles qui constituent une porosité fermée qu'il faudrait mesurer.

4.4.6 Caractérisation morphologique de la distribution de la zircone

Des résultats préliminaires ont été obtenus à l'aide de l'analyseur d'images (Quantimet) lors de l'essai de dispersion de la zircone dans la matrice d'alumine (formulation no. 4).


MODULE DE RUPTURE, MPa
350
300
250
200
150
3.9
4.0
4.1
4.2
4.3
MASSE SPECIFIQUE, g./cm3
Série N°4
Série N°5

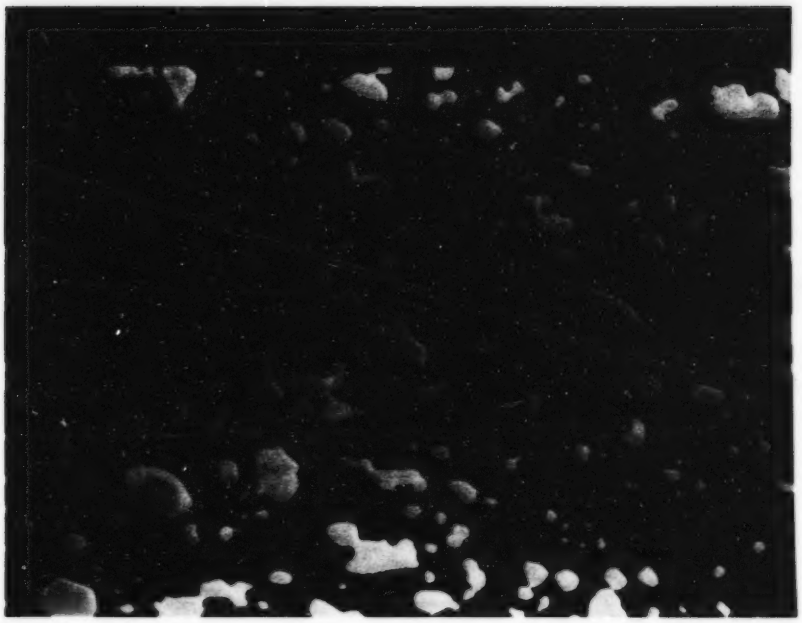


PHOTO C1

Formulation no 4 cuite à 1500°C
Dispersion de la zircone dans la matrice d'alumine
(broyeur à cylindres)

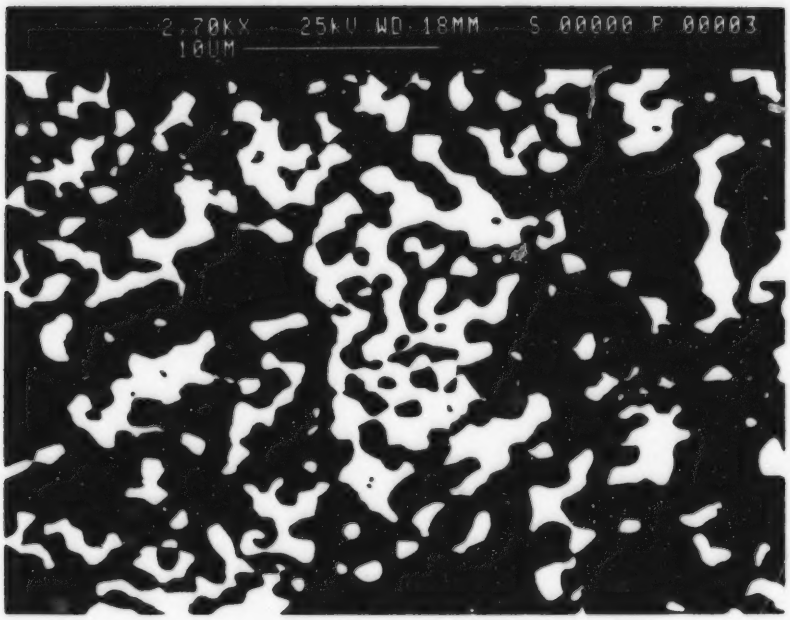


PHOTO C2

Formulation no 8 cuite à 1650°C
Analyse de la dispersion de la zircone dans l'alumine
(Le magnésium à cause de sa faible concentration
ne peut être distingué clairement)

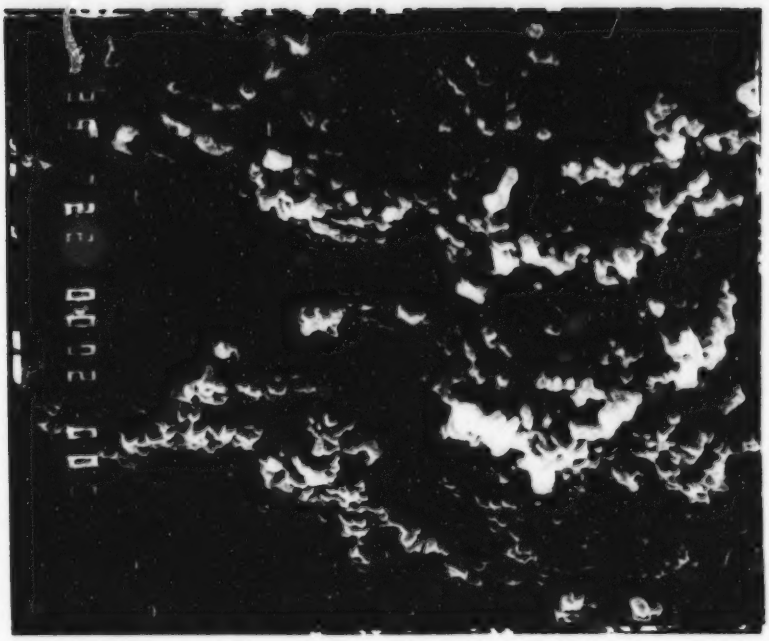
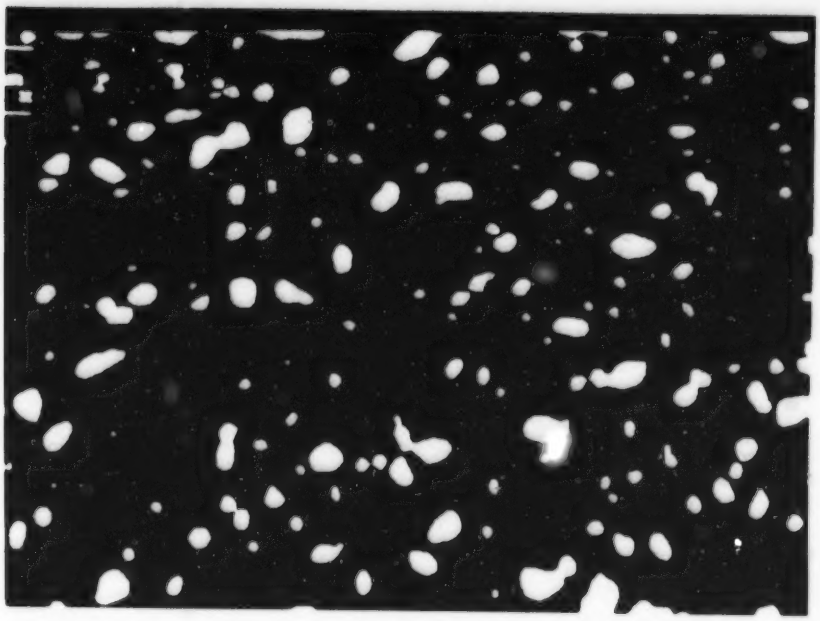


PHOTO C3

Poudre SUMITOMO "AKP 30"
Poudre à l'état initial

PHOTO C4

Formulation no 4 "Thermal Etching"
(1600°C pendant 15 minutes)



Cambridge Instruments QUANTIMET 970 QUIPS/MI : V05.00 USER :
ROUTINE : CRIQ DATE : RUN : 1 SPECIMEN : BPYIP-4-P

DISTRIBUTION OF FEATURE COUNT vs AREA

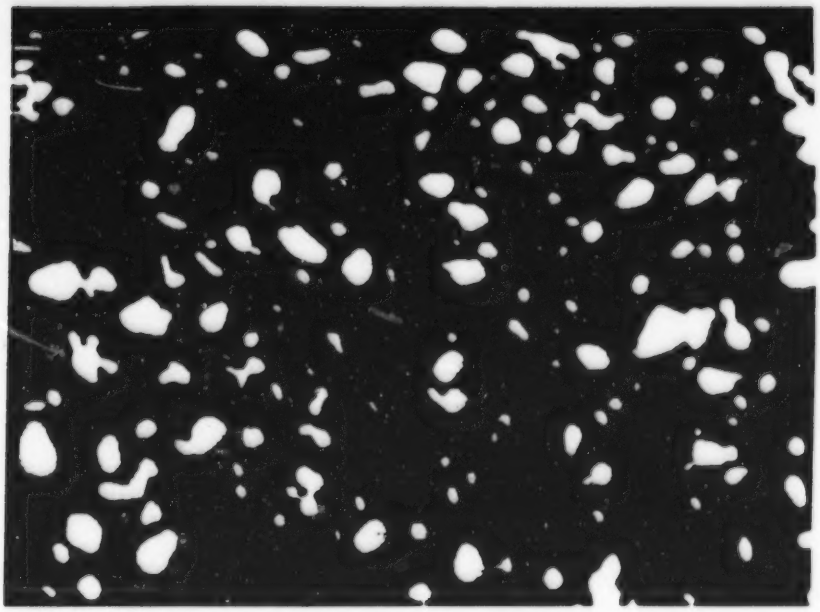
Total FEATURE COUNT = 311. Mean = 0.668 Std Dev = 0.857
Undersize Count = 0. Oversize Count = 0.

AREA LIMITS		COUNT	
0.010 -	0.015	0.	:
0.015 -	0.021	8.	:******
0.021 -	0.031	3.	:**
0.031 -	0.046	7.	:*****
0.046 -	0.067	10.	:*******
0.067 -	0.098	12.	:********
0.098 -	0.14	27.	:**********************
0.14 -	0.21	31.	:***************************
0.21 -	0.31	48.	:**
0.31 -	0.45	35.	:*****************************
0.45 -	0.65	26.	:********************
0.65 -	0.96	34.	:****************************
0.96 -	1.40	27.	:**********************
1.40 -	2.05	23.	:******************
2.05 -	2.99	14.	:**********
2.99 -	4.37	4.	:***
4.37 -	6.40	0.	:
6.40 -	9.35	2.	:*
9.35 -	13.68	0.	:
13.68 -	20.00	0.	:

PROTO C6

Formulation no 4 cuite à 1500°C
Étude de la distribution de la zircone
dans la matrice d'alumine
(homogénéisateur Polytron)

CRIQ



Cambridge Instruments QUANTIMET 970 QUIPS/PR : V05.00 USER :
ROUTINE : CRIQ DATE : RUN : 1 SPECIMEN : 6-M-C

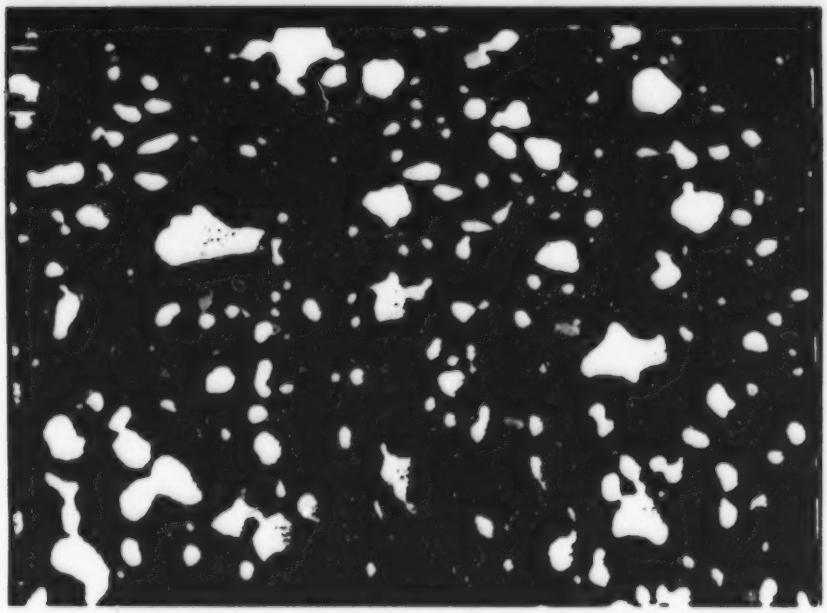
DISTRIBUTION OF FEATURE COUNT vs AREA

Total FEATURE COUNT = 317. Mean = 1.09 Std Dev = 1.51
Undersize Count = 0. Oversize Count = 0.

AREA LIMITS		COUNT	
0.010 -	0.015	0.	:
0.015 -	0.021	7.	:******
0.021 -	0.031	0.	:
0.031 -	0.046	8.	:*******
0.046 -	0.067	5.	:****
0.067 -	0.098	14.	:**************
0.098 -	0.14	21.	:*********************
0.14 -	0.21	15.	:***************
0.21 -	0.31	31.	:********************************
0.31 -	0.45	39.	:**
0.45 -	0.65	31.	:********************************
0.65 -	0.96	39.	:**
0.96 -	1.40	31.	:********************************
1.40 -	2.05	29.	:*****************************
2.05 -	2.99	24.	:************************
2.99 -	4.37	9.	:*********
4.37 -	6.40	10.	:**********
6.40 -	9.35	3.	:**
9.35 -	13.68	0.	:
13.68 -	20.00	1.	:

PHOTO C5

Formulation no 4 cuite à 1500°C
Étude de la distribution de la zircone
dans la matrice d'alumine
(broyeur à cylindres)



Cambridge Instruments QUANTIMET 970 QUIPS/MX : V05.00 USER :
ROUTINE : CRIQ DATE : RUN : 1 SPECIMEN : BW1P-9-C 2

DISTRIBUTION OF FEATURE COUNT vs AREA

Total FEATURE COUNT = 371. Mean = 0.966 Std Dev = 1.49
Undersize Count = 0. Oversize Count = 0.

AREA LIMITS		COUNT	
0.010 -	0.015	0.	:
0.015 -	0.021	4.	:♦♦♦
0.021 -	0.031	0.	:
0.031 -	0.046	15.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.046 -	0.067	10.	:♦♦♦♦♦♦♦♦
0.067 -	0.098	13.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.098 -	0.14	19.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.14 -	0.21	32.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.21 -	0.31	45.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.31 -	0.45	47.	:♦♦♦
0.45 -	0.65	42.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦
0.65 -	0.96	47.	:♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦♦

REFERENCES - CHAPITRE 4

4.1 P. REIJNEN, H.D. KIM
The influence of Na_2O on sintering and creep of alumina doped with MgO and TiO_2
Ber. DKG, 63, 272, (1986)

4.2 P.E.D. MORGAN, M.S. KOUTSOUTIS
Electrical conductivity measurements to detect suspected liquid phase in the Al_2O_3-1 mol% TiO_2 - 0,5 mol% Na_2O and other systems
Comm. Amer. Ceram. Soc., C-254 (1986)

4.3 I.D. PRENDERGAJT, D.W. BUDWORTH, N.H. BRETT
Densification and grain size control in alumina
Trans. Brit. Ceram. Soc., 71, 31, (1972)

4.4 N.A. HAROUN, D.W. BUDWORTH
Effects of additions of MgO, ZnO and NiO on grain growth in dense alumina
Trans. Brit. Ceram. Soc., 69, 73, (1970)

4.5 R.I. TAYLOR, J.P. COAD, A.E. HUGHES
Grain-boundary segregation in MgO-doped Al_2O
J. Amer. Ceram. Soc., 59, 374, (1976)

4.6 Y.S. KIM, F.R. MONFORTE
Theoratically dense (99,9%) polycrystalline alumina prepared from cryochemically processed powders
Ceram. Bull. 50, 532, (1971)

4.7 S.J. BENNISON, M.P. HARMER
Effect of MgO solute on the kinetics of grain growth in Al_2O_3
Comm. Amer. Ceram. Soc., C-90, (1983)

4.8 C. GRESKOVICH, K.W. LAY
Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts
J. Amer. Ceram. Soc., 55, 142, (1972)

4.9 G. ROSSI, J.E. BURKE
Influence of additives on the microstructure of sintered Al_2O_3

4.10 C.S. MORGAN, V.J. TENNERY
Magnesium oxide enhancement of sintering of alumina
p. 427, in: Sintering processes
G.C. KUCZYNSKI
Plenum, 1980

4.11 J.G.J. PEELEN
Influence of MgO on the evolution of the microstructure of alumina
p. 443, in: Sintering and catalysis
G.C. KUCZYNSKI
Plenum, 1975

4.12 A. COHEN, C.P. VAN DER MERWE, A.I. KIGON
Effect of MgO dopant dispersing method on density and microstructure of alumina ceramics
p. 780, in: Structure and properties of MgO and Al_2O_3 ceramics
Amer. Ceram. Soc., 1984

4.13 T. KOSMAC, J.S. WALLACE, N. CLAUSSEN
Influence of MgO additions on the microstructure and mechanical properties of Al_2O_3-ZrO_2 composites
Comm. Amer. Ceram. Soc., C-66, (1982)

4.14 S. HORI, R. KURITA' M. YOSHIMURA, S. SOMIYA
Suppressed grain growth in final-stage sintering of Al_2O_3 with dispersed ZrO_2 particles
J. Mat. Sci. Lett., 4, 1067, (1985)

4.15 R. MAJUMDAR, E. GILBART, R.J. BROOK
Kinetics and densification of alumina-zirconia ceramics
Br. Ceram. Trans. J., 85, 156, (1986)

4.16 W.E. WORRAL
Flow properties of acid-defloculated alumina slips
Trans. Brit. Ceram. Soc., 62, 659, (1963)

4.17 J.S. REED, T. CARBONE, C. SCOTT, S. LUKASIEWICZ
Some effects of aggregates and agglomerates in the fabrication of fine grained ceramics
p. 171, in: Processing of crystalline ceramics
Plenum, 1978

4.18 G.D. QUINN, F.I. BARATTA, J.A. CONWAY
AD-A160 873
Commentary on U.S. army standard test method for flexural strength of high performance ceramics at ambient temperature
AMMRC, Aug. 1985

4.19 S.G. WHITEWAY, E.W. CHAN, D.D. MORPHY, A.KAZI
Resistance to abrasion and thermal shock in transformation-toughened alumina
J. Canada. Ceram. Soc., 55, 28, (1986)

4.20 W. KLADING, G. GRITZNER
Bend strength of Al_2O_3-ZrO_2 composite
J. Mat. Sci. Lett., 6, 1235, (1987)

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Au-delà des défis technologiques particuliers que nous avons essayé de relever, le principal objectif de ce projet consistait à essayer d'obtenir une vision globale des potentialités de deux grandes technologies de production de céramiques: la technologie sol-gel, et la technologie du coulage en barbotine.

Il est bien évident qu'au terme d'un projet qui fût, somme toute - et malgré un dépassement budgétaire important - relativement limité vu l'ampleur de nos objectifs, notre jugement ne s'appuie pas sur une expertise étendue, mais demeure le reflet d'un intuition formée par l'étude de la littérature scientifique, et étayée en certains endroits par l'expérience acquise en nos laboratoires. Ceci étant dit, les principales conclusions et recommandations que nous pouvons formuler sont les suivantes:

A - TECHNOLOGIE SOL-GEL

La technologie sol-gel recouvre tout un ensemble de procédés relativement différents, et qui n'ont en commun que leur recours à la chimie des solutions et à celle des colloïdes. Pour optimiser l'élaboration d'un produit quelconque (poudre, fibre, pièce, etc.), il ne faut pas hésiter à remettre en cause la nécessité de la transformation sol-gel. Ainsi, en ce qui concerne la production de poudres et de revêtements, nos travaux ont démontré qu'il n'est pas nécessaire de produire un gel[1] et que l'atomisation d'une solution[2], d'un sol, ou même d'une dispersion, permettait de produire une poudre dont la portion la plus fine satisfaisait les critères de qualités usuels: forme sphérique, grains très fins et pleins[3].

Pour diminuer le diamètre moyen des particules (en utilisant l'atomiseur-séchoir), il faudrait tout d'abord vérifier l'existence d'une corrélation entre la viscosité du sol[4] et la granulométrie de la poudre, puis examiner l'influence du mode de pulvérisation. L'utilisation de l'atomiseur-séchoir est une technique encore très empirique[5] et l'expérience acquise par le personnel technique du Centre (T. Dietrich) constituerait sans nul doute un excellent point de départ. Une extension "naturelle" de ce programme consisterait à comparer les poudres produites par atomisation-séchage + calcination, aux poudres produites par atomisation-calcination[6] et, pour chacun des procédés, comparer les poudres obtenues par cristallisation d'un sel aux poudres obtenues par gélification d'un sol.

Une autres avenue consisterait à abondonner complètement l'utilisation d'un atomiseur et à essayer de produire les particules par un mécanisme de germination-croissance en phase liquide[7]. Comme nous l'avons déjà souligné au chapitre 3, ce procédé se heurte au problème de la récupération de la poudre, mais on retrouve le même problème à l'atomiseur-séchoir.

Quant à la production de revêtements, la projection de sol est une technique très simple, qui permet d'obtenir de bons résultats si le dépôt est de faible épaisseur mais qui, à ce niveau, ne peut pas rivaliser avec la technique du trempage. Pour réussir à produire des revêtements assez épais, il faudrait ici encore étudier les influences de la viscosité du sol et du mode de projection; il faudrait surtout essayer de mettre au point une procédure de séchage qui ne causerait aucune fissuration, (on pourrait, entre autres choses, essayer d'utiliser une étuve dont le degré d'humidité est contrôlable). Les revêtements que

nous avons effectués sur des substrats de cuivre ont semblé assez prometteurs, surtout lorsque la température de cuisson était assez faible (vers 500°C). Pour améliorer l'adhésion de ces revêtements, il faudrait analyser l'effet d'un traitement de surface du cuivre, et essayer de limiter l'oxydation du métal: soit en modifiant la composition chimique des précurseurs, soit en modifiant le cycle et l'atomosphère de cuisson. Lorsque de tels revêtements ne doivent pas être utilisés à de hautes températures, il serait, croyons-nous, très profitable d'explorer la technologie développée par le FRAUNHOFER de WORZBURG. Cet institut produit des revêtements dont la structure moléculaire se situe à mi-chemin entre celle des composés organiques et celle des composés inorganiques. Ces revêtements sont élaborés en ouvrant le groupe époxy de l'époxysilane (glymo) et en faisant réagir un alcoolate de silicium avec le composé obtenu. Un ajout d'alcoolate de zirconium ou de titane permet d'accroître la viscosité et la résistance aux rayures, tout en diminuant les problèmes causés par le retrait. Une addition finale de méthacrylate rend la structure moins fragile.

La production de pièces monolithiques constitue sans nul doute le plus grand défi de la technologie sol-gel, et sera quand même toujours limitée à la production de petites pièces ayant des formes simples, et dans lesquelles on réussira à limiter les contraintes causées par le séchage. Nos expériences ont démontré qu'il nous reste là un très long chemin à parcourir. Contrôler la seul durée du séchage ne suffit pas et il faudrait essayer de contrôler, soit la cinétique du séchage (8), soit la structure du gel (par l'emploi d'additifs), ou bien la nature même du processus d'évacuation des solvants (en adoptant la technique de l'évacuation hypercritique).

Un dernier aspect de la technologie sol-gel, que nous avons relativement peu abordé dans ce projet et qui mériterait plus d'attention est celui de la synthèse des composés[9] et composites inorganiques[10]. C'est sans doute le domaine dans lequel la technologie sol-gel connaîtra les plus grands succès.

B - TECHNOLOGIE DU COULAGE EN BARBOTINE

Comme nous l'avons déjà souligné, le personnel technique du Centre (J. Côté) possède une excellente expertise dans le domaine du coulage en barbotine. Les travaux accomplis ont démontré que cette expertise, acquise dans le domaine des céramiques fines, mais ne permet pas d'optimiser la performance des pièces obtenues, si elle n'est pas appuyée et canalisée par des mesures.

Parmi ces dernières, il faudrait tout particulièrement pouvoir caractériser la viscosité[4] des barbotines et le potentiel Zeta des particules en suspension. Les travaux de E.M. DE LISO (5.23) et J. REQUENA (5.24) démontrent de façon éloquente l'utilité de ces mesures.

En résumé, nous croyons que la technologie du coulage constitue une voie plus prometteuse que la technologie sol-gel pour la fabrication de pièces de grandes dimensions. Le coulage des composites constitue encore un défi qu'il faudra relever.

NOTES - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

1. Le groupe de PENN. STATE UNIV., dirigé par R. ROY a toutefois démontré que le traitement hydrothermal de gels permettait d'obtenir des poudres très fines (5.1). Soulignons que R. ROY a sans doute été (en Amérique du Nord) l'inventeur du procédé sol-gel, procédé qu'il a développé vers 1950 pour synthétiser les mélanges nécessaires à l'étude des diagrammes de phases.

2. Le recours à des solutions de nitrates, sulfates, etc. est d'ailleurs utilisé depuis très longtemps, (voir, par ex.: 5.2 et 5.3).

3. Nous avons donc peut-être obtenu de meilleurs résultats que le groupe de l'AERE, puisque R.M. DELL écrivait: "Small, highly imperfect, hollow spheres (diameter 1-100 microns) are usually obtained by removing water in a spray drier".

4. La compagnie HAAKE vend un viscosimètre qui semble très bien adapté à cette recherche (5.4). Soulignons qu'une étude presque identique à celle que nous proposions vient d'être publiée (janvier 1988, 5.5).

5. "In quite a few ways, spray drying is still more an art than a science. One of these ways is in the determination of what design and size of spray dryers is needed for any given application" (5.6).

6. Il faudrait ici s'inspirer du travail de plusieurs équipes qui, surtout au Japon et aux U.S.A., ont mis au point plusieurs procédés nouveaux (spray-ICP, spray pyrolysis, EDS, etc.), (5.7, 5.11).

7. Cette technique a tout particulièrement été utilisée par E. MATIJEVIC et H.K. BOWEN (dont la publication 5.12 constitue un classique très souvent cité).

8. L'utilisation de l'évaporateur pourrait donner ici de meilleurs résultats que pour la production de poudre. Les effets bénéfiques d'une concentration du sol ont déjà été mis en évidence par le groupe de RUTGERS UNIV. dirigé par L.L. KELIN, (5.13-5.15).

9. Un bon exemple de cette application est fourni par les travaux du groupe de l'Université Doshisha (Japon) (voir par ex.: 5.16).

10. Il faut ici mentionner tout particulièrement l'excellent travail des deux groupes de PENN. STATE UNIV. (5.17-5.21). Soulignons également qu'il est possible de produire des composites du type inorganique-organique en imprégnant un gel, (recherches de l'Université de Californie, voir, par ex.: 5.22).

REFERENCES - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1 S. KOMARNENI, R. ROY, E. BREVAL, M. OLLINEN, Y. SUNA
Hydrothermal route to ultrafine powders utilizing single and disphasis gels.
Adv. Ceram. Mat., 1, 87, (1986)

5.2 B.W. JONG
Sintering characteristics of magnesium aluminate spinel prepared from precursary by spray drying and calcining
Powder Technol., 15, 135, (1976)

5.3 I. AMATO, F. BAUDROCCO, D. MARTORANA
Evaluation of frezze drying and spray drying processes for preparing transparent alumina
Mat. Sci. Eng., 26, 73, (1976)

5.4 HAAKE BUCHLER
Ceramic processing
RHEOLOGY PRO.FILES, vol. 12, no. 2

5.5 J.Y. CHANE-CHING, L.C. KLEIN
Hydrolysis in the aluminium sec - butoxide - water - isopropyl alcohol system: I, rheology and gel structures
J. Amer. Ceram. Sco., 71, 83, (1988)

5.6 H. DUMONT, E.M. COOK
Spray drying of ceramics for pressing operations
p.11, in: Fifth Workshop
Cuicac, Nov. 12-13, 1987

5.7 M. KAGAWA, Y. IMAMURA' S. USUI, Y. SYONO
Distribution of ZrO_2 and Al_2O_3 in ultrafine ZrO_2-Al_2O_3 powders formed by the srapy KP-technique
J. Mat. Sci. Lett., 3, 699, (1984)

5.8 H. ISHIZAWA, O. SAKURAI, M. MIZUTANI, M. KATO
Homogeneous Y_2O_3-stabilized ZrO_2 powder by spray pyrolysis method
Amer. Ceram. Soc. Bull., 65, 1399, (1986)

5.9 Y. SUYAMA, A. KATO
Characterization and sintering of Mg-Al spinel prepared by spray-pyrolysis technique
Ceram. Int., 8, 17, (1982)

5.10 D.M. ROY, R.R. NEURGAONKAR' T.P. O'HOLLERAN, P. ROY
Preparation of fine oxide powders by evaporative decomposition of solutions
Ceram. Bull., 56, 1023, (1977)

5.11 K.S. MAZDIYASNI
Powder synthesis from metal-organic precursors
Ceram. Int., 8, 42, (1982)

5.12 E.A. BARRINGER, H.K. BOWEN
Formation, packing, and sintering of monodisperse TiO_2 powders
Comm. Amer. Ceram. Soc., C-199, (1982)

CRIQ

5.13 L.C. KLEIN, G.J. GARVEY
Monolithic dried gels
J. non-cryst. sol., 48, 97, (1982)

5.14 L.C. KLEIN, T.A. GALLO, G.J. GARVEY
Transparent microporous silica by the sol-gel process
SPIE, 505, 70, (1984)

5.15 L.C. KLEIN
Sol-gel processing of silicates
Ann. Rev. Mater. Sci., 15, 227, (1985)

5.16 O. YAMAGUCHI, T. KANAZAWA, M. YOKOIGAWA, K. SHIMIZU
Formation of alkoxy-derived $3Al_2O_3.2GeO_2$
Ceram. Int., 9, 18, (1983)

5.17 D. HOFFMAN, R. ROY, S. KOMARNENI
Disphasic ceramic composites via a sol-gel method
Mat. Lett., 2, 245, (1984)

5.18 R.A. ROY, R. ROY
Diaphasic xerogels: I. ceramic-metal composites
Mat. Res. Bull., 19, 169, (1984)

5.19 R. ROY, S. KOMARNENI, D.M. ROY
Multi-phasic composites made by a sol-gel technique
Mat. Res. Soc. Symp. proc., 32, 347, (1984)

5.20 E. BREVAL, G. DODDS, C.G. PANTANO
Properties and microstructure of Ni-alumina composite materials prepared by the sol/gel method
Mat. Res. Bull., 20, 1191, (1985)

5.21 E. BREVAL, G.C. DODDS, N.H. MACMILLAN
The hardness, stiffness and toughness of disphasic abrasive materials prepared by sol-gel techniques
Mat. Res. Bull., 20, 413, (1985)

5.22 E.J.A. POPE, J.D. MACKENZIE
Oxide-non-oxide composites bu sol-gel
Mat. Res. Sco. Symp. Proc., 73, 809, (1986)

ANNEXE "A"

Résumé des expériences ayant conduit à la production
de poudres à l'aide de l'atomiseur-séchoir

SOL 01-A

Solution #1: alcoolate (136,84 g)
Solution #2: eau (1000 g, 80°C)

Mélange: 12 mn, agitateur DENVER
Acide: 107,5 mL HCl (1MO

Etuvage: 3 jours, 95°C; pas de séparation de phases

Mélange: 200 mL sol + 400 mL 2-propanol
Agitation: 1 heure; agitateur magnétique

Evaporation: au ROTAVAPOR
100°C, 1 h. avec rotation
72°C, 2 h. avec rotation

Atomisation séchage: entrée d'air: 145°C
sortie d'air: 80°C

Calcination: 1 heure, 550°C

Poudre: 10%, inférieur à 1,0 micron
50%, inférieur à 4,5 microns
90%, inférieur à 9,3 microns

SOL 01-B

Identique au Sol 01-A.

Etuvage: 16 jours, 95°C; pas de séparation de phases mais ségrégation visible.

Evaporation: perte de poids: 94,5%

Mélange: produit de l'évaporateur*: 8,11 g
100 g eau

Atomisation-séchage: entrée d'air 200°C
sortie d'air 90°C

Calcination: 1 h. 550°C

Poudre: 10%, inférieur à 1,0 micron
50%, inférieur à 4,0 microns
90%, inférieur à 8,5 microns

* une calcination à 1000°C, 15 mn a entraîné une perte de poids de 22,6%. Ce produit est donc très probablement constitué d'un mélange des deux hydroxydes $Al(OH)_3$ et AlOOH.

SOL 02

Solution #1: alcoolate (50 g)
Solution #2: eau (457,5 g, 75°C)

Mélange: 50 mn, agitateur POLYTRON
Acide: 14 mL HCl (1M)

Etuvage: 13 jours, 95°C; pas de séparation de phases

Mélange: sol + 2-propanol

Evaporation: au ROTAVAPOR, puis à l'étuve 95°C

Mélange: produit + 160 cm^3 H_2O

Atomisation séchage: entrée d'air: 175°C
sortie d'air: 115°C

Calcination: 1 heure, 550°C

		2 analyses
Poudre:	10%, inférieur à	2,0 | 2,0
	50%, inférieur à	4,7 | 4,8
	90%, inférieur à	9,9 | 9,9

CRIQ

SOL 2

Préparation: voir tableau

Etuvage: 9 jours, 95°C

Séchage: au ROTAVAPOR avec 2-propanol

Mélange: produit évaporateur + 2-propanol
Agitation: 30 mn, POLYTRON 4/10

Séchage: ROTAVAPOR avec 2-propanol
(45-100°C, rotation 5/9)

Mélange: produit évap. + 120 mL H_2O
Agitation: 20 mn

Atomisation-séchage: (4 réglages)

Entrée d'air (°C)	196	196	200	195
Sortie d'air (°C)	108	109	127	132
Débit	480	480	600	360
Pompe	2	2	2	2
Soufflage	5,2	10	5,2	5,2

poudre: 10% inférieur à 1,6
50% inférieur à 5,1
90% inférieur à 10,2

SOL 9

Préparation: voir tableau

Etuvage: 24 jours, 95°C

Atomisation-séchage: (7 réglages)

Entrée d'air (°C)	208	208	209	203	200	207	208
Sortie d'air (°C)	126	127	125	107	88	117	125
Débit	410	410	410	410	410	510	600
Pompe	0	5	10	15	20	2	1,9
Soufflage	2	3	3	15	20	2	3

CRIQ

SOL 7

Préparation: voir tableau

Etuvage: 91 jours, 95°C

Atomisation-séchage: (2 réglages)

	Entrée d'air (°C)	186	190				
	Sortie d'air (°C)	106	124	Récupération			
	Débit	450	450	des			
	Pompe	5	5	fines			
	Soufflage	2,5	15				
Poudres	10% inférieur	1,1	1,1	1,1	1,1	0,56	0,47
Calcinées	50% inférieur	3,4	3,4	3,2	3,2	1,2	0,93
(550°C, 1 h)	90% inférieur	7,0	7,0	6,6	6,6	3,2	2,2

(2 analyses de chaque poudre)

CRIQ

SOL 9

Préparation: voir tableau

Etuvage: 148 jours, 95°C

Atomisation-séchage: buse ultrasonique

Entrée d'air (°C)	150
Sortie d'air (°C)	53
Pression d'azote, psi	25,8
Pompe	015
Soufflage	7,5

Calcination: 1 h, 550°C

Poudre: 10%, inférieur à 0,86
50%, inférieur à 2,4
90%, inférieur à 4,9

CRIQ

SOL 20

Etuvage: 14 jours, 95°C

Atomisation-séchage: buse ultrasonique

Pompe: 019

Pression d'azote, psi: 30

Soufflage: externe

Calcination: 550°C, 1 h

Poudre (2 analyses):

10%, inférieur à	1,3	1,6
50%, inférieur à	5,0	6,9
90%, inférieur à	11,9	16,5

SOL 30

Solution #1: alcoolate Zr: 57,2 g
2-butanol: 57,2 g

Solution #2: alcoolate Al: 144,92 g
2-butanol: 144,92 g

Solution #3: eau: 1291 g

Procédure: mélanges #1 + #2 = mélange #A
mélange: #A dans #3
agitation: 20 mn, POLYTRON
ajout: 60 mL HCl, (0,5M)

Etuvage: 95°C, séparation de phases
Drainage du liquide surnageant après 24 h étuvage.

4 ECHANTILLONS

ROTAVAPOR
(jusqu'à 50% évaporé)

ATOMISATION - SECHAGE

Entrée d'air (°C)	158	158	160	160
Sortie d'air (°C)	88	88	76	60
Débit	600	500	770	770
Pompe	20	3	2	15
Soufflage	12	12	7	13

CALCINATION, 450°C, 1 h.

Poudre: 10% inférieur	1,1	3,8	0,77	1,1
50% inférieur	5,0	13,8	1,9	4,6
90% inférieur	15,6	27,6	3,6	22,4

CRIQ

SOL 40

Solution #1: alcoolate Al-Mg, 30 g
Solution #2: alcoolate Al: 100 g
Solution #3: eau: 950 g

Mélange: #1 dans #3, agitation 5 mn
ajouter #2, agitation 20 mn
ajouter 30 mL HCl, (0,5 N), agitation 5 mn

Etuvage: 95°C, 24 h
Séparation en deux couches

Atomisation-séchage: juste après homogénéisation

Entrée d'air (°C)	160
Sortie d'air (°C)	106
Débit	780
Pompe	2
Soufflage	5

Calcination: 450 °C, 1 h.

Poudre: 10% inférieur à 1,0
50% inférieur à 3,2
90% inférieur à 22,5

CRIQ

SOL 50

Solution #1: alcoolate Al-Mg, 6 g

Solution #2: (alcoolate Al-Zr, 104,2 g) + (2-butanol, 60 g)

Solution #3: alcoolate Al, 60,7 g

Solution #4: eau, 1057,2 g

Mélange: #1 dans #4
ajouter #2, puis #3
agitation 20 mn
ajout: 40 mL HCl, (0,5N)

Etuvage: 95°C, 24 h

Atomisation-séchage:

Entrée d'air (°C)	141
Sortie d'air (°C)	78
Débit	810
Pompe	2
Soufflage	8

Calcination: 400°C, 30 mn

CRIQ

SOL 51

Solution #1: alcoolate Al-Mg, 12 g
Solution #2: alcoolate Al-Zr, 208,2 g
Solution #3: alcoolate Al, 127 g
Solution #4: eau, 2114,4 g

Mélange: #1 dans #2 ⇒ mélange A
ajouter mélange A dans #4 ,puis ajouter #3
agitation 20 mn
ajout: 40 mL HCl, (0,5N)

Etuvage: 95°C

Atomisation-séchage: avec récupération des fines

Entrée d'air (°C)	146
Sortie d'air (°C)	49
Débit	820
Pompe	1,9
Soufflage	0

Poudre:

10% inférieur à	1,3	0,4
50% inférieur à	6,2	1,0
90% inférieur à	20,9	2,4

1er cyclone
2eme cyclone

CRIQ